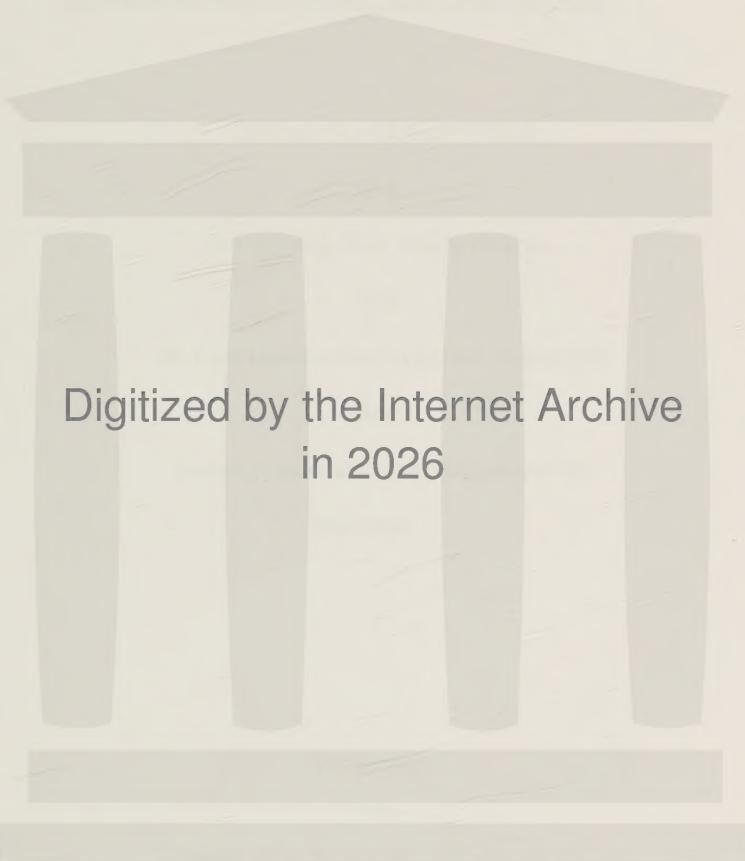


**Dielektrische Eigenschaften
von isolierten Wassermolekülen und
mono- und dimolekularen Wasserschichten
in Einkristallen von quellungsfähigen
glimmerartigen Schichtsilicaten**

Ludwig Günter Schön

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Dielektrische Eigenschaften von isolierten
Wassermolekülen und mono- und dimolekularen
Wasserschichten in Einkristallen von quellungs-
fähigen glimmerartigen Schichtsilicaten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Ludwig G ü n t e r S c h ö n

aus

Nürnberg

München

1970



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiss
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Josef Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 12. 1970

Die Experimente zu der vorliegenden Arbeit wurden von Frühjahr 1967 bis Frühjahr 1970 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Armin Weiss, danke ich für die interessante Themenstellung und für eine Betreuung, die dem Werden dieser Arbeit in hohem Maße förderlich war.

Herrn Privatdozenten Dr. Herbert Schäfer danke ich für einige wertvolle Anregungen.

Herrn Feinmechanikermeister Liebreich Schmied danke ich für die Bewältigung verschiedener Probleme, die sich bei der Konstruktion und der Fertigung der Apparaturen ergaben.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Problemstellung	9
II. Inhaltsübersicht	13
III. Kurze Darstellung der Struktur der glimmerartigen Schichtsilicate	17
1 Struktur des Talks und des Pyrophyllits	17
2 Die Struktur der glimmerartigen Schichtsilicate	19
3 Die Struktur der Glimmer	20
4 Quellung phänomenologisch	22
IV. Der Zustand des hydratierten Zwischenschichtraumes, das innerkristalline Wasser, die hydratierten austauschfähigen Zwischenschichtkationen	24
1 Normales Eis	24
2 "Adsorbiertes" Wasser	25
3 Wechselwirkungen im hydratierten Zwischen- schichtraum: Wasser-Wasser, Wasser-Schicht, Wasser-Zwischenschichtkationen	25
4 Orientierung des innerkristallinen Wassers, Lage der Kationen, Struktur des innerkristallinen Wassers	28
V. Dynamische Prozesse im Zwischenschichtraum und ihre Beziehung zu Strukturfehlern	37
1 Kationenwanderung	38
2 Wanderung der vom Hydratwasser abdissoziierten Protonen	38
3 Wanderungsmechanismus der ionischen Defekte	40
4 Orientierungseffekte durch Orientierungsdefekte	41
5 Strukturelle L-Defekte	44
VI. Theoretische Grundlagen	46
1 Isolator mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ im statischen elektrischen Feld $\mathcal{E}$	47
2 Isolator im elektrischen Feld $\mathcal{E}(t)$ der Frequenz ω , Dispersion der dielektrischen Permeabilität $\epsilon(\omega)$	50
3 Schlechter Leiter oder auch guter Leiter, der	

über ein Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ verbunden ist im statischen elektrischen Feld $\mathcal{E}$	55
4 Schlechter Leiter im elektrischen Feld $\mathcal{E}(t)$ der Frequenz ω , Dispersion $\sigma(\omega)$	56
VII. Meßmethode, Auswertformeln und Bau der Apparatur ..	58
1 Wahl einer Einkristallmethode und Orientierung der Kristalle zum elektrischen Wechselfeld	58
2 Prinzipielle Meßanordnung	61
3 Beitrag von Silicatschicht und Zwischenschicht-raum	63
4 Ansätze zur Deutung der Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma(\omega)$ und $\sigma(\omega, T)$, Bestimmung einer Aktivierungsenergie A	65
5 Aufbau der Apparatur	69
6 Spezielle Meßkondensatorprobleme: wie Dimensionierung, Feldstärke, Durchschlagsfestigkeit, Streufeld, Änderung der geometrischen Vakuumkapazität mit der jeweiligen Kristalldicke, sowie Eichung der Meßzelle und Elimination des Streufeldes	80
VIII. Auswahl und Präparation der Kristalle	89
1 Austauschreaktion mit ausgewählten Vermikuliteinkristallen	89
2 Hydrationsstufen	91
3 Mechanische Bearbeitung der Kristalle, Schleifen	96
IX. Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse	99
1 Dielektrizitätskonstanten der trockenen Kristalle	99
2 Realteil $\epsilon'(\omega)$ der diel. Permeabilität und diel. Verlustfaktor $\tan \delta$ für die verschiedenen Quellungsstufen	101
3 Dielektrischer Absorptionskoeffizient $\epsilon''(\omega)$ und relative Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ der hydratierten Kristalle	109
4 Bestimmung der m-Werte	116

	Seite
5 Bestimmung der Aktivierungsenergien A aus der Temperaturabhängigkeit von $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$	122
X. Fehlerdiskussion	131
1 Fehler in der Meßfrequenz ν , im Realteil $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität und im dielek- trischen Verlustfaktor $\text{tg}\delta$	131
2 Fehler in der Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma(\omega)$..	131
3 Fehler in den m-Werten	132
4 Fehler in den Aktivierungsenergien A	135
5 Fehler in der Zahl der isolierten Wassermoleküle N_w und in der nach dem statistischen Modell der Ladungsverteilung bestimmten Schichtladung x ...	135
6 Zusammenstellung der experimentellen Fehler	136
XI. Diskussion	137
1 Deutung der Dielektrizitätskonstanten der trockenen Verbindungen durch Verschiebungs- polarisation	137
2 Einige Bemerkungen zum Hydrationsmechanismus ..	139
3 Deutung der hohen statischen und Niederfrequenz- dielektrizitätskonstanten	140
4 Deutung des Leitfähigkeitsmechanismus und der Aktivierungsenergien durch strukturelle L-Defek- te als reine Eigenschaften des innerkristallinen Wassers	140
5 Bestimmung der experimentellen Zahl der Wasser- moleküle in der Oten Quellungsstufe aus den m_1 -Werten	152
XII. Ein statistisches Modell der Ladungsverteilung in beidellitischen quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten	154
1 Beidellitische Ladungsverteilung um die hexago- nalen Ganzlöcher	155
2 Kationenverteilung in die verschiedenen geladenen hexagonalen Löcher und Bestimmung der theoretis- chen Zahl der Wassermoleküle in der Oten Quel- lungsstufe	161

3	Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Silicatschichten in den verschiedenen Quellungsstufen unter Berücksichtigung der Lage der Kationen und der Dielektrizitätskonstanten des Zwischenschichtraumes	169
XIII.	Anhang: Meßwerte und die Auswertschritte	188
	Literaturverzeichnis	231

I. Problemstellung

Quellungsphänomene sind im biochemischen Geschehen von großer Bedeutung, denn der Ablauf der normalen Lebensvorgänge in den Organismen hängt von der Aufrechterhaltung jeweils ganz bestimmter Quellungszustände ab. Der überwiegende Teil aller physiologischen Vorgänge wie z.B. die Nervenleitung spielt sich im wäßrigen Medium ab. Lebende Zellen sind von Zellwänden umschlossen, die kompliziert gebaute Membranen darstellen. Diese sind mit Löchern und Kanälen versehen und wirken selektiv permeabel für bestimmte Ionensorten aus dem Zellinnern. Nicht jede Membran muß notwendig so kompliziert gebaut sein wie eine Zellwand. Eine Membran ist physikalisch gesehen eine Grenzfläche mit besonderen Eigenschaften. Sie besteht im einfachsten Fall aus einer mono- oder dimolekularen Schicht, z.B. aus adsorbierten Wasserschichten. Solche mono- oder dimolekularen Wasserschichten stellen zweidimensionale Strukturen dar, die nicht mit dreidimensionalen Eisstrukturen vergleichbar sind. Physiologische Membranen tragen vielfach Ladungen, wobei jedoch Kationen und Anionen in ihrer Gesamtheit nicht statistisch verteilt sind. Bestimmte Ladungsträger finden sich immer an bestimmten Orten angereichert. Man kann von einem polarisierten Elektrolytssystem sprechen, dessen Eigenschaften nicht mit denen von isotropen festen oder flüssigen normalen Elektrolyten verglichen werden können.

In der Biochemie werden Quellungsvorgänge auf verschiedene Weise untersucht. Jedoch über die molekularen und atomaren Eigenschaften solcher Systeme ist so gut wie nichts bekannt. Ihre Strukturen, die Natur der darin ablaufenden dynamischen Prozesse der Diffusion und des Ladungstransportes, sowie die Art der Ladungsverteilung sind ungelöste Probleme. Deshalb muß man nach geeigneten, möglichst einfachen mikroskopischen Modellen suchen. In der Festkörperchemie wurden viele Systeme, an deren äußeren Oberflächen Wasser in ein- bis vielmolekularen Schichten adsorbiert wird, untersucht. Es gibt jedoch keine äußeren Grenzflächen von hohem Reinheitsgrad, die außerdem frei von mechanischen Defekten sind. Eine Störung der Struktur des Adsorbates ist dadurch immer gegeben. Deshalb sind Ergebnisse von Messungen an

äußeren Grenzflächen nur innerhalb außerordentlich großer Fehlergrenzen reproduzierbar, so daß meist nicht einmal ihr Bau geklärt werden kann.

In Anbetracht dieser Schwierigkeiten konzentrierten sich die Untersuchungen in letzter Zeit auf innere Oberflächen von Kristallen. Solche Grenzflächen sind weitgehend rein und nur mit einer geringen Konzentration an Gitterfehlstellen behaftet. Innere Oberflächen können sehr verschiedenartige Volumina begrenzen, von Hohlräumen bis zu zweidimensional unendlich ausgedehnten Zwischenräumen. An innere Oberflächen gebundene Wassermoleküle sitzen nicht an Unstetigkeitsstellen des Kristalls, sondern sind Teil seines homogenen innerkristallinen Aufbaus.

Unter den in Frage kommenden Systemen bieten sich die quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicate in einzigartiger Weise als Modellverbindungen an. Diese erlauben sogar eine reversible Übertragung der Verhältnisse im innerkristallinen Wasser auf die äußeren Oberflächen. Mit aus Bataviteinkristallen gespaltenen Folien lassen sich spezifische Membranelektroden herstellen (67). Im Quellungsverhalten von Desoxyribonucleinsäure und in dem von Montmorillonit finden sich eine Reihe von Parallelen (73). Darauf wurde bereits vor vielen Jahren von U. HOFMANN und A. WEISS hingewiesen. Die Eignung der quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicate als Modellsubstanzen ist in ihrer Kristallstruktur begründet. Mit ihr ist der Bau der inneren Oberflächen genau bekannt. Die Struktur der in regelmäßiger Folge mit den Silicatschichten in parallelen Zwischenschichten angeordneten Wasserschichten kann im Prinzip mittels spektroskopischer Methoden genau aufgeklärt werden. Da die Hydratation durch bestimmte äußere Wasserdampfpartialdrucke limitiert werden kann, stellen die quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicate ein äußerst variables Untersuchungsmaterial dar: isolierte Wassermoleküle als kleinste molekulare Baueinheiten in Höhlungen und mono- und dimolekulare Wasserschichten sind mittels Wasserstoffbrückenbindungen an die Silicatschichten gebunden.

Eine weitere Besonderheit bei den quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten stellen die negativ geladenen Silicatschichten und das Vorhandensein von ausgleichenden positiven Ladungen, der hydratierbaren dissoziationsfähigen Zwischenschichtkationen innerhalb der Wasserschichten dar. Somit bilden die hydratierten Zwischenschichten und die Silicatschichten eine periodische Folge geladener Membranen innerhalb des Kristalls. Die Zahl der Kationen variiert mit der negativen Ladung der Silicatschichten. Ihre Art kann durch Austausch geändert werden, ohne daß sich die Basisstruktur der Silicatschichten wesentlich ändert. Durch eine große Variationsbreite in der Schichtladung und in der Art des Kations kann die gegenseitige Beeinflussung des anisotropen polarisierenden Feldes der Schichtanionen und der Felder der austauschfähigen Zwischenschichtkationen kontrolliert werden.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Eigenschaften von isolierten Wassermolekülen und von mono- und dimolekularen Wasserschichten erstmals an Einkristallen von quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten mittels dielektrischer Messungen untersucht werden. Besonderes Gewicht mußte dabei auf die Klärung struktureller Eigenarten der Wasserschichten und der im innerkristallinen Wasser unter dem Einfluß von äußeren elektrischen Feldern ablaufenden dynamischen Prozesse sowie auf eine Untersuchung der Ladungsverteilung gelegt werden. Außerdem sollte die Arbeit ganz allgemein zur Klärung von Hydrationsphänomenen im anisotropen Medium beitragen.

II. Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wurden im Frequenzbereich zwischen 30 Hz und 10 MHz dielektrische Messungen an großen Einkristallen von Vermikuliten aus zwei Lagerstätten (Batavit aus Kropfmühl mit einer Schichtladung von $0,67 \text{ e}_0/\text{FE}$ (67) und Young-River-Vermikulit aus Australien mit $0,55 \text{ e}_0/\text{FE}$ (42)) durchgeführt (64). Die Dicke der Kristalle betrug etwa 10^{-2} cm . Sie wurden auf eine Kreisform von ca. 0,5 cm Durchmesser geschliffen. Um den Einfluß der Kationen auf das Zwischenschichtwasser zu untersuchen, wurden die Zwischenschichtkationen in den natürlichen Kristallen auf die übliche Weise (70, 71) einheitlich gegen zweiwertige Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Ionen eingetauscht. Die Austauschreaktion wurde röntgenographisch kontrolliert.

Bei allen Proben existieren neben der völlig getrockneten Form drei diskrete Hydrationsstufen (64): Bei Sättigungsdampfdrücken und Zimmertemperatur ist in alle Verbindungen bei einem d-Wert von ca. $14,6 \text{ \AA}$ eine dimolekulare Wasserschicht (2te Quellungsstufe) eingelagert. Bei niedrigeren Wasserdampfpartialdrücken ist eine monomolekulare Wasserschicht (1te Quellungsstufe) mit einem d-Wert von ca. $11,7 \text{ \AA}$ eingebaut. Die dritte Hydrationsstufe (0te Quellungsstufe) liegt bei sehr kleinen Wasserdampfpartialdrücken kurz vor der vollständigen Trocknung bei d-Werten zwischen $10,1 \text{ \AA}$ und $10,3 \text{ \AA}$ vor. Sie ist durch isolierte Wassermoleküle in den hexagonalen Löchern charakterisiert. Ihre Existenz wurde schon häufig diskutiert (69, 18); sie wurde jedoch erstmals in dieser Arbeit reproduzierbar erfaßt.

Der Realteil ϵ' der dielektrischen Permeabilität und der dielektrische Verlustfaktor $\text{tg}\delta$ wurden bei 25°C mit einer modifizierten Scheringbrücke und einer speziellen Superpositions- (für ϵ') und Substitutionsbrücke (für $\text{tg}\delta$) gemessen. Der elektrische Feldvektor war senkrecht zu den Silicatschichten orientiert. Der Kristall bildete das Dielektrikum eines Meßkondensators, dessen silberbeschichtete Gegenelektrode mit einer Feder aufgepreßt wurde. Diese Anordnung erlaubte eine dynamische Anpassung des Meßkondensators an die wechselnden Kristalldicken

bei Hydratation und Dehydratation durch Nachrücken in einer Richtung senkrecht zu den Silicatschichten. Die Einkristallmeßzelle war thermostatisiert, evakuierbar und erlaubte die Einstellung von definierten relativen Wasserdampfpartialdrücken.

Für alle vollständig getrockneten Verbindungen erweist sich die Dielektrizitätskonstante ϵ als unabhängig vom Zwischenschichtkation. Sie kann durch reine Verschiebungspolarisation in den Silicatschichten gedeutet werden. Ein Mittelwert von 2,70 ist in guter Übereinstimmung mit dem Quadrat des Brechungsindex (54).

Während des Hydrationsprozesses zeigten sich keine Zwischenwerte. Innerhalb der den verschiedenen Hydrationsstufen zugeordneten äußeren Wasserdampfpartialdruckintervalle ergeben sich diskrete Werte des Realteils ϵ' der dielektrischen Permeabilität. Diese hängen vom Wassergehalt und von der Natur des Zwischenschichtkations ab. Bei 30 Hz erreicht ϵ' für die 2te Quellungsstufe Werte bis zu 45, die bis zu 10 MHz auf etwa 5 abfallen. Aus den Niederfrequenzwerten wurde eine statische Dielektrizitätskonstante ϵ von 100 für den hydratierten Zwischenschichtraum abgeschätzt. Sie ist genauso hoch wie die von Eis (1).

Bei einer Orientierung des elektrischen Feldvektors senkrecht zu den Silicatschichten zeigt sich keine Dipol- oder Maxwell-Wagner Relaxation. Der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ fällt in allen Hydrationsstufen monoton mit der Frequenz. Eine Hochfrequenzleitfähigkeit $\sim \epsilon' \tan \delta$ wurde nach einem einfachen Potentialmodell bestimmt. Daraus ergibt sich für die Zahl der "Ladungsträger" in der 2ten Quellungsstufe (dimolekulare Wasserschicht) und die in der 1ten Stufe (monomolekulare Wasserschicht) in allen Verbindungen ein Verhältnis von 2:1. Da die anisotrope Hochfrequenzleitfähigkeit im wesentlichen eine Eigenschaft des hydratierten Zwischenschichtraumes ist, bedeutet dies, daß jedes Wassermolekül in diesen beiden Stufen mit gleichem Gewicht am Leitfähigkeitsmechanismus teilnimmt. Das Verhältnis der "Ladungsträger" in der monomolekularen Wasserschicht zu denen in der 2ten Quellungsstufe (isolierte Wassermoleküle) hängt von der Schichtladung ab.

Es wurden Aktivierungsenergien für die 1te und Ote Quellungsstufe aus den Grenzfunktionen der Hochfrequenzleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen T bestimmt. Sie betragen 2,3 kcal/Mol $\pm$ 18 % für beide Hydrationsstufen.

Nach den experimentellen Ergebnissen ist es höchstwahrscheinlich, daß in allen drei Hydrationsstufen der gleiche Leitfähigkeitsmechanismus gilt. Da die Aktivierungsenergie von 2,3 kcal/Mol niedriger ist als alle in Eis gemessenen und da eine Debye'sche Absorption im 10 kHz-Bereich fehlt (16), muß sich dieser von den in Eis bekannten Mechanismen unterscheiden. Er wird in dieser Arbeit als anisotroper Leitfähigkeitsmechanismus durch Orientierungsschritte von "dreibindigen" Wassermolekülen an "strukturellen L-Defekten" im hydratierten Zwischenschichtraum gedeutet. Bei diesen fehlt wie bei den L-Defekten im normalen Eis ein Proton zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen $O \cdots O$. Die Zahl der "Ladungsträger" aus dem einfachen Potentialmodell ist gleich der Zahl der strukturellen L-Defekte, die am Mechanismus mittels begrenzter schneller molekularer Orientierungsschritte teilnehmen. Nach BJERRUM (5, 6) entstehen L-Defekte in Eis paarweise mit D-Defekten statistisch durch die Temperaturbewegung. Die in dieser Arbeit an quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten erstmals nachgewiesenen strukturellen L-Defekte sind auf Grund eines Protonen-defizits im hydratierten Zwischenschichtraum vorgebildet und somit nicht an D-Defekte gekoppelt. Die gemessene Aktivierungsenergie von 2,3 kcal/Mol ist die Aktivierungsenergie der Diffusion struktureller L-Defekte. Sie stimmt mit dem für Eis von verschiedenen Autoren theoretisch vorhergesagten Anteil der Aktivierungsenergie der Diffusion von L-Defekten an der Gesamtaktivierungsenergie von 14,4 kcal/Mol überein (6, 31).

Aus den experimentellen Verhältniszahlen der strukturellen L-Defekte in der 1ten und in der Oten Quellungsstufe wurde die Zahl N_w der isolierten Wassermoleküle in der Oten Quellungsstufe berechnet. Unter der Annahme, daß in der Oten Quellungsstufe jedes isolierte Wassermolekül mit dem gleichen Gewicht wie je zwei Wassermoleküle in der 1ten Stufe mit schnellen kooperativen Schritten teilnimmt, ergibt sich N_w zu 0,436 pro

Elementarzelle für Batavit und zu 0,538 für YR-Vermikulit.

Diese Zahlen sind klein. Sie bedeuten, daß neben den von Wassermolekülen und zweiwertigen Zwischenschichtkationen besetzten hexagonalen Löchern immer eine gewisse Zahl von Gitterplätzen unbesetzt bleiben muß.

Zur Deutung dieser nur teilweisen Besetzung der Gitterplätze und der schichtladungsabhängigen Zahl N_w der isolierten Wassermoleküle in der Oten Quellungsstufe wurde ein statistisches Modell der Ladungsverteilung in beidellitischen quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten entwickelt: Ein Drittel jeder negativen Schichtladung, die durch den statistischen Ersatz eines Si^{4+} - durch ein Al^{3+} -Ion in der Tetraederschicht entsteht, wird jeweils den drei benachbarten hexagonalen Gitterplätzen zugeordnet. Diese tragen dann bis zu sechs negative Drittelladungen. Sie stellen ein Spektrum möglicher Kationen- und Wasserplätze verschiedener Bindungsstärke dar. Eine Besetzung mit Kationen beginnt bei den am höchsten geladenen Plätzen. Dadurch bleibt eine gewisse Zahl von ungeladenen und niedrig geladenen Gitterplätzen für die isolierten Wassermoleküle der Oten Stufe übrig. Mittels theoretischer Überlegungen wurden die Gitterplätze ausgewählt. Ihre Zahl stimmt mit den experimentellen Werten von N_w überein.

Das gleiche Modell der Ladungsverteilung kann zur konvergenten Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Silicatschichten in den verschiedenen Hydrationsstufen unter Berücksichtigung der jeweiligen Lage der Zwischenschichtkationen und der Dielektrizitätskonstanten des Zwischenschicht- raumes verwendet werden. Die Wechselwirkungsenergien zwischen den Schichten betragen nur einige zehn cal/g. Sie sind für zweiwertige Kationen nahezu doppelt so groß wie für einwertige.

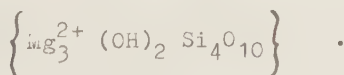
III. Kurze Darstellung der Struktur der glimmerartigen Schichtsilicate (8)

Die glimmerartigen Schichtsilicate gehören zu einer Gruppe, die die Sprödglimmer, Glimmer und Pyrophyllit und Talk umfaßt. Ihre Struktur läßt sich am einfachsten von der des Talks und Pyrophyllits ableiten.

III.1 Die Struktur des Talks und Pyrophyllits

Im Talk und Pyrophyllit liegen zweidimensionale, unendliche Silicatschichten vor, die parallel übereinander angeordnet sind. Die Silicatschichten sind aus zwei zueinander spiegelsymmetrischen Tetraederschichten aufgebaut, zwischen die eine Oktaederschicht eingeschoben ist. Die Tetraederschichten werden aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern gebildet, derart daß ebene, kondensierte Si-Sechseringe entstehen und die freien Tetraederspitzen zur Oktaederschicht gerichtet sind. Demnach gehören von den vier Sauerstoffatomen eines SiO_4 -Tetraeders drei auch benachbarten SiO_4 -Tetraedern an, während das vierte mit zur Oktaederschicht gehört, in deren Oktaedern Mg^{2+} bzw. Al^{3+} Ionen in einer Ebene parallel zu den Tetraederschichten liegen. Da jedoch die Zahl der Sauerstoffatome von den SiO_4 -Tetraedern zur Bildung vollständiger Oktaeder nicht ausreicht, werden zur Vervollständigung zusätzliche OH-Gruppen eingebaut. In Abb. 1 ist die schematische Struktur der Silicatschichten zu erkennen. In Abb. 2 ist eine Sicht auf die eckenverknüpfte Tetraederschicht in der XY-Ebene der vorigen Abbildung gegeben: die Sauerstoffatome, welche die Tetraeder zu Schichten vernetzen, bilden Sechseringe, in deren Tiefe die strukturellen OH-Gruppen liegen. Die Länge der a-Achse liegt bei ungefähr 5 Å, die der b-Achse bei $a \cdot \sqrt{3}$. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten.

Die Formel des Minerals Talk lautet im Idealfall



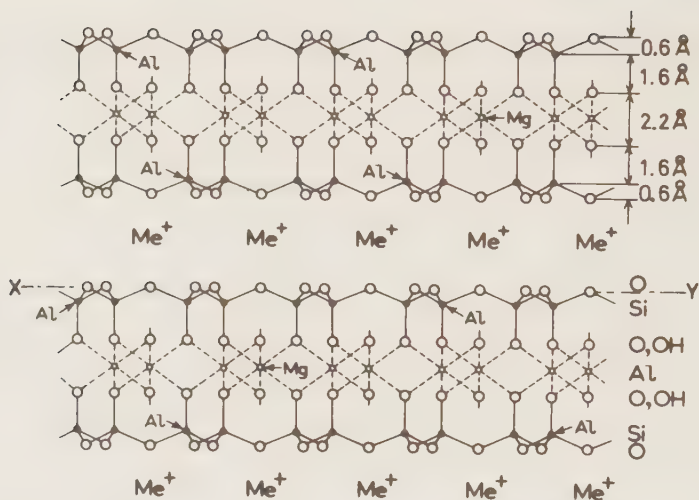


Abbildung 1 Schematische Darstellung der Struktur glimmerartiger Schichtsilicate (40)

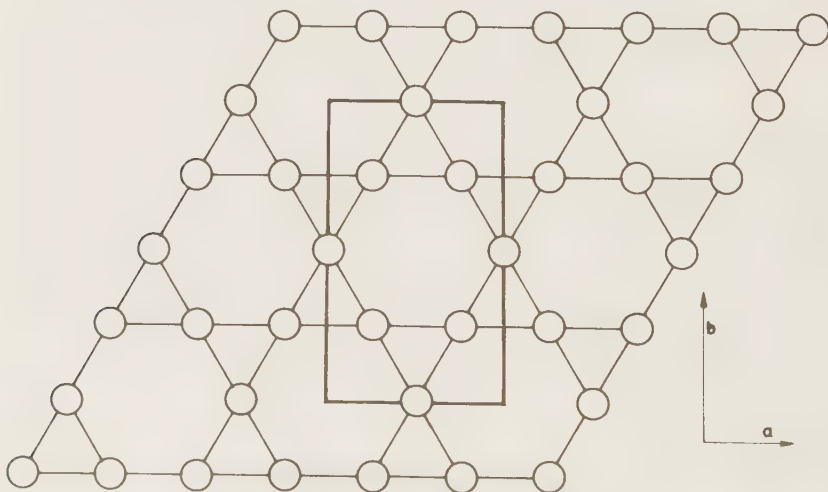
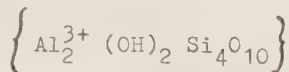


Abbildung 2 Anordnung der Sauerstoffatome der Tetraederschicht in glimmerartigen Schichtsilicaten in der Ebene XY der Abb. 1. Die zur Oktaederschicht gehörigen Sauerstoffatome wurden weggelassen (40)

Sitzen in der Oktaederschicht eines glimmerartigen Schichtsilicates vorwiegend zweiwertige Kationen, so nennt man es trioktaedrisch.

Denkt man sich im Talk die Magnesiumionen so durch Aluminiumionen ersetzt, daß die positiven Ladungen in der Oktaederschicht 6 werden, so liegt das Mineral Pyrophyllit vor:

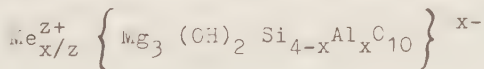


Sitzen in der Oktaederschicht vorwiegend dreiwertige Kationen, so nennt man das glimmerartige Schichtsilicat dioktaedrisch, da eine Oktaederlücke frei bleibt.

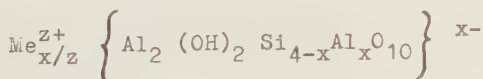
III.2 Die Struktur der glimmerartigen Schichtsilicate

Im Gegensatz zu den Mineralen mit ungeladenen Schichten tragen die Silicatschichten der glimmerartigen Schichtsilicate eine negative Überschußladung. Ihre Struktur ist in Abb. 1 dargestellt. Zum Ladungsausgleich befinden sich zwischen den Silicatschichten Kationen, die (austauschfähigen) Zwischenschichtkationen Me^{Z+} . Die negative Überschußladung kommt durch dia- dochten Ersatz von Kationen der Silicatschicht zustande. Man kann drei Fälle unterscheiden:

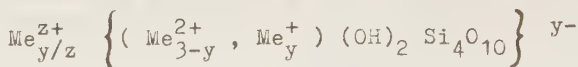
- 1) Die vierwertigen Siliciumionen der Tetraederschicht sind teilweise durch dreiwertige Aluminiumionen ersetzt. Wegen des geringen Abstandes von den Zwischenschichtkationen ist eine starke elektrische Wechselwirkung zwischen den Silicatschichten über die austauschfähigen Kationen gegeben (75). Die allgemeine Formel lautet beim trioktaedrischen Silicat:



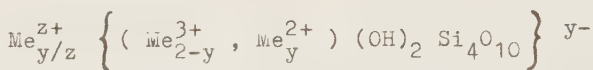
Sie lautet beim dioktaedrischen Silicat:



- 2) Wenn dreiwertige Metallionen der Oktaederschichten durch zweiwertige oder zweiwertige Metallionen durch einwertige ersetzt werden, resultiert ebenfalls eine negative Schichtladung. Die Wechselwirkung über die Zwischenschichtkationen ist wegen des größeren Abstandes wesentlich schwächer (75). Die allgemeine Formel beim trioktaedrischen Silicat lautet:



Sie lautet beim dioktaedrischen Silicat:



- 3) Wenn z Protonen der strukturellen OH-Gruppen fehlen.

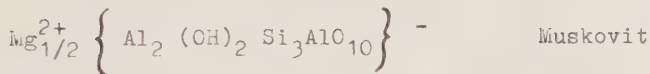
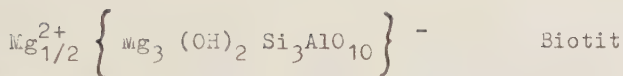
Somit kann man als Schichtladung definieren:

$$x + y + z \left[e_o / \text{Si}_4\text{O}_{10}\text{-Formeleinheit} \right] = x + y + z \left[e_o / \text{FE} \right]$$

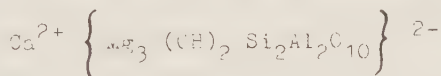
Wenn die negative Schichtladung vorwiegend durch diadochen Ersatz der Siliciumatome durch Aluminiumatome in den Tetraederschichten zustande kommt, spricht man vom beidellitischen Typ. Minerale mit vorwiegend diadochem Ersatz von Me-Ionen der Oktaederschicht nennt man montmorillonitisch. Beides sind jedoch Idealfälle, die in der Natur nicht ganz verwirklicht sind. Im allgemeinen sind sowohl in der Tetraederschicht Siliciumatome durch Aluminiumatome als auch in der Oktaederschicht zwei- und dreiwertige Metallionen durch ein- und zweiwertige ersetzt.

III.3 Die Struktur der Glimmer

Die Glimmer und Sprödglimmer unterscheiden sich von den glimmerartigen Schichtsilicaten dadurch, daß ihre negative Schichtladung zunimmt und daß der diadoche Ersatz der Siliciumatome durch Aluminiumatome in stärkerem Maße stattfindet. So sind die idealisierten Formeln für die beiden Glimmer Biotit und Muskovit:



Der Sprödglimmer Margarit hat die idealisierte Formel:



In Tab. 1 (72) wird eine Übersicht über die glimmerartigen Schichtsilicate gegeben.

<u>Schichtsilicat</u>	<u>Schichtladung</u> x + y (e ₀ /FE)
Pyrophyllit, Talk	0
glimmerartige Schicht- silicate:	
Hectorite	0,23 - 0,30
Montmorillonite	0,30 - 0,50
Beidellite	0,40 - 0,60
Vermikulite	0,50 - 0,70
z.B. YR-Vermikulit	0,55
z.B. Batavit	0,67
Glimmer:	
Biotit, muskovit	0,70 - 1,20
Illite	0,70 - 0,90
Serizite	0,90 - 1,20
Sprödglimmer:	
Margarit	2,00
Xantophyllit	ca. 2,00

Tabelle 1 Übersicht über die Schichtsilicate

Mit steigender Schichtladung ab 0,4 bis 0,6 e_0/FE bis hinauf zu den Glimmern nimmt der montmorillonitische Anteil an der Ladungsverteilung immer mehr ab. Reine Ladungstypen sind sehr selten. Bemerkenswert ist, daß die obere Grenze beim diadochen Ersatz jedes zweiten Si^{4+} durch ein Al^{3+} erreicht wird.

III.4 Quellung phänomenologisch

Der Abstand zwischen den einzelnen Schichten (d-Wert) hängt von der Art des Zwischenschichtkations ab und kann bei vielen glimmerartigen Schichtsilicaten durch Aufnahme von Neutralmolekülen in den Schichtzwischenraum reversibel verändert werden. Man nennt diesen Vorgang nach Ulrich HOFMANN eindimensionale "Innerkristalline Quellung" (28). Bei den Alkali- und Erdalkali-Verbindungen liegt in völlig getrockneter Form ein Schichtabstand von etwa 9,8 Ångström vor. Eine Quellung mit Wasser erfolgt in diskreten Quellungsintervallen. Die Größe des dafür erforderlichen äußeren Wasserdampfpartialdruckes p/p_0 hängt außer von der Art des hydrationsfähigen Zwischenschichtkations besonders stark von deren Anzahl, also von der Größe der Schichtladungen ab. Unter Wasser kann die Zunahme der d-Werte nur 1,9 Å betragen (z.B. Muskovit) oder auch bis zur Aufteilung in einzelne Silicatschichten führen (nur mit einwertigen Zwischenschichtkationen, z.B. Montmorillonit). Hingegen findet bei den höchstgeladenen Sprödglimmern überhaupt keine Schichtaufweitung mehr statt. In Tab. 2 (72) sind die Quellungsintervalle in Wasser für einige Beispiele angegeben.

Die in dieser Arbeit verwendeten glimmerartigen Schichtsilicate Young-River (YR)-Vermikulit und Sr-Batavit zeigen drei diskrete Hydrationsstufen (64) mit einer Wasseraufnahme von bis zu 4,5 H_2O -Molekülen pro Formeleinheit:

Bei Sättigungsdampfdrücken und Zimmertemperatur zeigen sie bei einem d-Wert von ca. 14,6 Å die Einlagerung einer dimolekularen Wasserschicht. Sie wird in dieser Arbeit 2te Quellungsstufe genannt.

quellungsfähiges glimmer- artiges Schichtsilicat	Schicht- ladung (e_o/FE)	Quellungsintervall in Wasser ($\text{\AA}$)	
		für Na^+	Ca^{++}
Hectorit (Kalifornien)	0,25	∞ ¹⁾	10,6
Montmorillonit (Geisenheim)	0,34	∞	9,6
Montmorillonit (Cypern)	0,40	∞	9,2
Beidellit 2 (Unterrupsroth)	0,43	∞	9,2
Beidellit 1 (")	0,59	5,4	4,9
Vermikulit (Young River)	0,55 ³⁾	4,9 ²⁾	4,9 ²⁾
Batavit (Kropfmühl)	0,67	5,0	4,8

1) ∞ bedeutet, daß unter Wasser die (001)-Interferenzen verschwinden

2) eigene Werte

3) siehe (42)

Tabelle 2 Quellungsintervalle in Wasser für einige quellungsfähige glimmerartige Schichtsilicate

Bei niedrigeren Wasserdampfpartialdrucken und einem d-Wert von ca. 11,7 $\text{\AA}$ ist eine monomolekulare Wasserschicht eingebaut. Sie wird 1te Quellungsstufe genannt.

Als dritte Hydrationsstufe existiert bei sehr kleinen Wasserdampfpartialdrucken kurz vor der vollständigen Tröcknung bei d-Werten zwischen ca. 10,1 und 10,3 $\text{\AA}$ eine 2te Quellungsstufe mit isolierten Wassermolekülen in den hexagonalen Löchern. Ihre Existenz wurde schon sehr häufig diskutiert, sie wurde jedoch erstmals in dieser Arbeit in ihren Wasserdampfpartialdruckintervallen für die Erdalkali-Verbindungen in der Einkristallmeßzelle reproduzierbar erfaßt (siehe S. 91).

IV. Der Zustand des hydratierten Zwischenschichttraumes, das innerkristalline Wasser, die hydratierten austauschfähigen Zwischenschichtkationen

IV.1 Normales Eis

Wasser im festen Zustand existiert in 9 kristallinen Formen. Aber auch im flüssigen Zustand bleibt eine gewisse Nahordnung bestehen (16).

Die Wassermoleküle können mit ihren Nachbarn Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. An diesen beteiligen sich die unbesetzten Orbitale der Sauerstoffatome. Deshalb findet man bei den Strukturen des Eises eine Koordinationszahl 4, wenn man nur die O-O Konfiguration betrachtet. Die Struktur von Eis I, dem normalen (hexagonalen) Eis, beschreibt man am besten als Tridymitgitter (SiO_2), wo O die Si-Plätze besetzt bzw. als Wurtzitgitter (ZnS), wo die Zn- und S-Plätze von O besetzt sind (7). Die Sauerstoffatome haben hier eine tetraedrische Konfiguration mit einem O-O Abstand von $2,76 \text{ \AA}$. Man kann sich diese Struktur aus Sechseringen in Wannen- und Sesselform aufgebaut denken.

Nach dem Konzept der Wasserstoffbrückenbindung sitzen die Protonen genau auf der Verbindungslinie O-O. Experimentelles Material spricht dafür, daß die Protonen statistisch verteilt auf zwei Lagen zwischen den Sauerstoffen in $0,99 \text{ \AA}$ Entfernung vom jeweiligen Sauerstoffatom sitzen können (58, 16). Leichte Abweichungen von der Gradlinigkeit der Brücken (11) und ein gewisses Verbiegen (44) der Tetraederwinkel am Sauerstoff werden diskutiert.

Eis I besitzt eine hohe Niederfrequenz-Dielektrizitätskonstante (1) von 112 parallel zur c-Achse und von 96 senkrecht zur c-Achse. Sie sinkt bei Frequenzen von einigen kHz auf 3,2 ab (siehe auch S. 42).

Die anderen Modifikationen des Eises existieren meist bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken. Sie unterscheiden sich durch

eine wechselnde Zahl von Wasserstoffbrückenbindungen und durch eine mehr oder weniger starke Verzerrung derselben. Das Bauprinzip der tetraedrischen Anordnung der Protonen um die Sauerstoffatome bleibt jedoch immer erhalten (16).

IV.2 "Adsorbiertes" Wasser

Großes Interesse fand schon immer die Frage, welche Organisation in einem von äußeren Oberflächen adsorbierten Wasserfilm besteht. Im Spezialfall der Hydratation des Zwischenschichttraumes von quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten gewinnt diese Frage ein besonderes Interesse, da hier gleichzeitig eine Hydratation der austauschfähigen Zwischenschichtkationen und eine "Adsorption" an zwei gegenüberliegenden Silicatoberflächen erfolgt, was eine Symmetrie der Verhältnisse bezüglich der Schichtzwischenraummittelebene nach sich zieht. Bei den Vermikuliten können sich nur bis zu zwei mehr oder minder geordnete Wasserschichten ausbilden. Bei den Montmorilloniten kann die Quellung bis zur Aufteilung in einzelne Silicatschichten führen. Die folgenden Ausführungen werden sich nur auf die Verhältnisse bis zu einschließlich zwei Wasserschichten beziehen, denn in höheren Hydrationszuständen kann sich das Verhalten des Zwischenschichttraumes wieder grundlegend ändern (76,22). Bevor genaueres gesagt sein wird, soll "Wasserschicht" hier zunächst nur bedeuten, daß der Wassergehalt der Kristalle so groß ist, daß das Wasser zum Aufbau einer kompletten monomolekularen Wasserschicht ausreichen würde.

IV.3 Wechselwirkungen im hydratierten Zwischenschichtraum: Wasser-Wasser, Wasser-Schicht, Wasser-Kationen

Im Schichtzwischenraum bilden die Wassermoleküle nicht nur Wasserstoffbrückenbindungen untereinander aus, sondern auch zu den Oberflächensauerstoffatomen oder den Hydroxylgruppen in der Tiefe der hexagonalen Löcher der benachbarten Silicatschicht. Die Sauerstoffatome, die zur äußeren eckenverknüpften Tetraederschicht gehören, besitzen zwei unbesetzte Orbitale, die äußeren OH-Gruppen der Oktaederschicht nur noch ein unbesetztes Orbital. Man kann unterscheiden zwischen stärkeren Wasserstoff-

brücken, die die Wassermoleküle untereinander eingehen, und denen, die sie zu den Oberflächensauerstoffen oder den OH-gruppen eingehen könnten. Denn die durch die Silicatschicht vorgegebenen sterischen Faktoren werden mehr die Oberflächen-Wasserbindungen ungünstig beeinflussen als die Wasser-Wasserbindung, da ja letztere Moleküle mehr Bewegungsfreiheit haben und somit günstigere Orientierungen zur Bildung von Wasserstoffbrücken einnehmen können.

Die austauschfähigen Zwischenschichtkationen, die die negativen Schichtladungen kompensieren, sind sehr wesentlich. Diese Kationen haben eine starke Neigung zur Hydratation. Die Anisotropie, die durch die Silicatschichten als enorme ebene Anionen erzwingen wird, stört die Ausbildung hochsymmetrischer Koordinationspolyeder um die Kationen. Die Moleküle der ersten Hydrations-sphäre der Kationen sind nicht wie im homogenen Medium einem ausgeglichenen internen Polarisationsfeld durch normale Anionen ausgesetzt, sondern einem nicht ausgeglichenen, weil hier der Krümmungsradius des enormen Anions groß ist im Vergleich zu den klassischen Anionen in der Lösung. Deshalb sind auch Ansätze zur Berechnung der Hydrationsenthalpie der Kationen nach der Born'schen Gleichung zwecklos, da die Voraussetzungen nicht stimmen (24). Eher schon könnten Ansätze wie nach dem Schalenmodell von MACKENZIE (47) den Realitäten näherkommen. Allgemein kann man sagen, daß die Hydrationsenthalpien um ein Vielfaches geringer sein müssen als die des freien Kations in der Lösung. Trotzdem gibt es keinen Grund, bei den Erdalkali- und Alkalizwischenschichtkationen anzunehmen, daß sich an der Reihenfolge abnehmender Hydrationsenthalpie von Mg^{++} nach Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Li^+ , Na^+ über K^+ nach Rb^+ und Cs^+ im anisotropen Medium bei Ausbildung von nur einer oder weniger Hydrations-sphären etwas ändern sollte.

Da die Zwischenschichtkationen recht weit voneinander entfernt sind (vergl. die Schichtladung), kann man rein formal zwei Sorten von innerkristallinem Wasser unterscheiden. In der voll ausgebildeten Quellungsstufe, d.h. wenn eine zusammenhängende zweidimensionale Zwischenschichtstruktur ausgebildet ist, wo alle Wassermoleküle der Hydrations-sphäre der Kationen mit den

restlichen vernetzt und sogar in ständigem Austausch sind (siehe S. 28), mag eine solche Unterscheidung unbedeutend sein. Jedoch für Dehydration und Hydratation selbst muß zwischen Wassermolekülen unterschieden werden, die stark und direkt durch die ausgleichenden Kationen beeinflusst sind, und solchen, auf die sich deren Einfluß nur noch schwach auswirkt, die aber untereinander mit starken Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Dafür gibt es mehrere experimentelle Gründe:

In IR-Spektren verschiebt sich, je stärker eine OH-Gruppe an einen gegenüberliegenden Sauerstoff gebunden ist, ihre Valenzschwingung zu tieferen Frequenzen. Für ein ideal isoliertes Wassermolekül liegt diese bei etwa 3750 cm^{-1} . Für das Zwischenschichtwasser von hydratisiertem Vermikulit liegt sie für die 1te oder 2te Quellungsstufe aus mehreren Komponenten zusammengesetzt zwischen 3500 und 3200 cm^{-1} . Man beobachtet, daß bei der Dehydration bei noch gleichbleibendem Schichtabstand die tieferen Komponenten am ehesten an Intensität abnehmen und verschwinden (20, 18).

Würde man wie oben die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen allein betrachten, so wäre dies ein überraschendes Resultat, denn warum sollte das anscheinend am stärksten gebundene Wasser am ehesten desorbiert werden. Es verbleibt aber das Wasser der Hydrathüllen, und daraus muß man schließen, daß nicht die Wasserstoffbrücken die Bindungen von höchster Energie darstellen, sondern daß es die austauschfähigen Kationen sind, die den überwiegenden Beitrag zur Hydrationsenthalpie des Zwischenschichttraumes liefern und daß diese Hydrationskomplexe auch umgekehrt zuerst ausgebildet werden:

Bei der isothermen Hydratation, vor allem bei den höher geladenen glimmerartigen Schichtsilicaten, z.B. bei Beidellit (21), bleiben die d-Werte trotz weiterer Wasseraufnahme jeweils über weite Wasserdampfpartialdruckintervalle konstant. Man muß also annehmen, daß sich ab einem gegebenen Dampfdruck je nach Art des Kations (und z.B. ab K^+ bei den Vermikuliten nicht mehr) früher oder später die Kationen hydratieren und dabei gegebenenfalls in die Mitte des Schichtzwischenraumes rücken (siehe S. 31). Dabei bilden sie Inseln definierter Hydrationskomplexe,

zu denen bereits ein bestimmter Schichtabstand gehört. Je höher die Schichtladung ist, desto mehr dieser Komplexe von Wasser der ersten Sorte sind von vornherein vorhanden, soweit überhaupt Quellung möglich ist. Je nachdem sind dann mehr oder weniger große Zwischenräume vorhanden, die zur Ausbildung dicht gepackter Wasserschichten mit Wasser der zweiten Sorte aufgefüllt werden müssen (32, 20).

Die Auffüllung erfolgt mit wachsendem Wasserdampfpartialdruck in jedem Falle, aber auch, wie sich in diesen Experimenten gezeigt hat, nach entsprechend langem Warten isobar (siehe S. 107). Bei der Quellung handelt es sich um eine Festkörperreaktion, die je nach Bedingungen sehr langsam ablaufen kann. Das Füllwasser wird sich bis zur Sättigung nach und nach über Wasserstoffbrücken mit dem Hydratwasser vernetzen, es entsteht das, was man "Innerkristallines Wasser" nennt, bei Vermikuliten in ein oder zwei kompletten "Wasser"-Schichten. Eine Bestätigung dieses Modells ergibt sich aus den Messungen der Adsorptionsentropien durch FRIPIAT (20). Das bis dahin nahezu unbewegliche Hydratwasser wird nun beweglich und tritt in lebhaften Protonenaustausch mit dem Füllwasser (siehe S. 40). Dies wird durch die eigenen dielektrischen Messungen qualitativ bestätigt: eine Erhöhung der Wasserdampfpartialdrucke nach einer voll ausgebildeten Quellungsstufe zieht mitunter keinerlei Erhöhung des Realteils der dielektrischen Permeabilität nach sich. Erst nach einigen Tagen des Wartens oder nach weiterer Erhöhung des Dampfdruckes zeigt sich nun aber schon die komplette nächste Quellungsstufe, deren Wassermoleküle "alle" (siehe S. 150) an einem spezifischen Leitfähigkeitsmechanismus teilnehmen. Die dielektrische Messung weist also nicht auf unbewegliches Hydratwasser beim Aufbau der nächsthöheren Quellungsstufe hin, obwohl dieses, wie sich aus dem Vergleich mit den Messungen des Wassergehaltes in Funktion vom Dampfdruck ergibt (24), bereits vorhanden ist.

IV.4 Orientierung des innerkristallinen Wassers, Lage der Kationen, Struktur des innerkristallinen Wassers

Bevor man Strukturmodelle für das innerkristalline Wasser diskutieren kann, muß man soviel wie möglich über die Orientie-

rung der Wassermoleküle im Zwischenschichtraum wissen.

IR- und NMR-Spektroskopie zusammen ermöglichen es, ein Bild von den bevorzugten Orientierungen zu bekommen. Erstere liefert Aussagen über die Vektoren O-H, letztere über die Vektoren H-H. Da die Geometrie der Wassermoleküle beim Aufbau des innerkristallinen Wassers sich nicht tiefgreifend ändert, könnten im Prinzip beide Methoden zusammen fertige Strukturmodelle liefern. Jedoch wurden diese beiden Techniken bisher kaum gleichzeitig angewendet. Erste Veröffentlichungen (65) beziehen sich auf den eisenfreien Llano-Vermikulit mit Na-Zwischenschichtkationen. Dieser ist hochgeladen (62) mit einer hohen Dichte der austauschfähigen Kationen und damit einer Zahl von Wassermolekülen in der Hydrations-sphäre der Kationen, die viel größer ist als die Zahl der nicht direkt an die Kationen gebundenen Wassermoleküle. Die Resultate sind die folgenden:

Bei einer Wasserschicht muß man aus den IR-Spektren auf einen hohen Ordnungsgrad schließen, da die Valenzschwingungsbande der OH-Gruppen des adsorbierten Wassers Dichroismus zeigt (Anisotropie der Dispersion). Weiterhin sind die OH-Vektoren gegen die ab-Ebene geneigt.

Durch NMR-Messungen, ebenfalls an der ersten Wasserschicht, wird durch das Auftreten eines Doubletts ebenfalls ein hoher Ordnungsgrad bewiesen. Neuere Untersuchungen an orientierten Filmen zeigen, daß die H-H-Vektoren nahezu parallel zur ab-Ebene liegen.

Bei zwei Wasserschichten existiert zumindest bei tieferen Temperaturen (-60°C) eine hohe Ordnung, die aber nicht dieselbe wie bei der 1ten Quellungsstufe sein muß. Aus den eigenen dielektrischen Messungen folgt jedoch, daß die Struktur von zwei Wasserschichten nicht sehr von der einer einzigen verschieden sein kann. Denn an einem charakteristischen Hochfrequenz-Leitfähigkeitsmechanismus nehmen "alle" Wassermoleküle der 2ten Quellungsstufe gegenüber denen der 1ten Quellungsstufe im Verhältnis von ca. 2:1 teil (siehe S. 150).

Dielektrische Messungen wurden bisher kaum als spektroskopische Methode angewendet. Sie wurden bisher nur von MAMY und CHAUSSIDON (48, 49, 50, 51) an Montmorillonit-Pulvern sowie in der vorliegenden Arbeit (64) an Vermikulit (und Batavit-) Einkristallen in größerem Umfang durchgeführt. Die Ergebnisse sind absolut kompatibel mit den bisherigen Ergebnissen durch andere Methoden und liefern darüber hinaus weitere wertvolle Informationen über das dynamische Verhalten des Zwischenschichttraumes (siehe S. 37). In dem hier diskutierten Zusammenhang zeigten die dielektrischen Messungen an Montmorillonit-Pulvern mit einer Wasserschicht, daß der Hydrationsprozeß stark von der Art des austauschfähigen Zwischenschichtkations abhängig ist: jeweils in einem bestimmten engen äußeren Wasserdampfpartialdruckintervall existiert eine definierte Struktur des Zwischenschichtwassers, die das Auftreten einer Dipolabsorption vom Debye'schen Typ wie im normalen Eis begünstigt. Die Intensität dieser Absorption ist mit der Struktur des adsorbierten Wassers verknüpft, und ihr Existenzbereich ist durch die Art der Hydratation der Kristalle abgegrenzt. Die aus diesen Ergebnissen und aus röntgenographischen Daten von MAMY gefolgerte Struktur der 1ten Quellungsstufe schließt die Zwischenschichtkationen als Gitterfehler in die Struktur des Zwischenschichtwassers mit ein (51).

Die vor vierzig Jahren von Ulrich HOFMANN, dem Entdecker der innerkristallinen Quellung (28) gewählte Bezeichnung "Innerkristallines Wasser" hat also bei den quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten ihre volle Berechtigung, wie sich aus diesen viel später gefundenen Resultaten zeigte.

Die Lage der Zwischenschichtkationen im gequollenen glimmerartigen Schichtsilicat soll in zwei Schritten diskutiert werden: zuerst deren Lage im Schichtzwischenraum und dann die Lage über der Schicht. Die vorher gebrachte Vorstellung wirkt natürlich dann am überzeugendsten, wenn die Kationen bei der Quellung in den Schichtzwischenraum rücken und dabei eine möglichst komplette Hydrathülle ausbilden können. Die Frage, ob dies der Fall ist, wurde verschiedentlich mit eindimensionalen Fourierprojektionen zur Röntgenstrukturanalyse angegangen.

Dreidimensionale Fourierprojektionen sind dadurch sehr erschwert, daß meist eine statistische Verschiebung der Silicatschichten zueinander vorliegt. Im folgenden sei eine Übersicht gegeben:

Für eine Wasserschicht:

a) für einwertige Zwischenschichtkationen:

An Na-Montmorillonit. Hier liegen die Zwischenschichtkationen weiterhin in den hexagonalen Löchern an der Schichtoberfläche wie im völlig dehydratierten Zustand (59). Die oben zitierte Struktur von MAMY stimmt damit überein (51).

An Li-Hectorit¹⁾. Vermutlich liegen die Kationen im Schichtzwischenraum. Wegen ihrer geringen Elektronenzahl können jedoch Lithiumatome in der Fourierprojektion unter dem Beitrag des Zwischenschichtwassers nicht lokalisiert werden (52).

b) für zweiwertige Zwischenschichtkationen:

Es wird vermutet, daß die zweiwertigen eher ganz in den Zwischenschichttraum rücken. als die einwertigen (59).

Für zwei Wasserschichten:

a) für einwertige Zwischenschichtkationen

An Na- und Li-Hectorit. Die Kationen rücken bis zur Mitte des Schichtzwischenraumes auf etwa 6 Å von der Silicatschichtmitte aus gerechnet. Dadurch entsteht eine diffuse Ionen-doppelschicht von etwa 2 Å Dicke (52).

An Cs-Nontronit. Die Kationen liegen genau in einer Ebene in der Schichtzwischenraummitte (24, 76).

b) für zweiwertige Zwischenschichtkationen:

An Ca-Hectorit. Die Kationen liegen diffus wie beim Na- und Li-Hectorit (52).

An Ba-Nontronit. Die Kationen liegen genau in einer Ebene in der Schichtzwischenraummitte (76).

1) phlogopite alterée

Insgesamt ist die Zahl der Arbeiten, die dieses Problem betreffen, noch zu gering. Insbesondere für die 1te Quellungsstufe lassen sich keine allgemeinen Aussagen machen. Man kann jedoch aus dieser Aufstellung schließen, daß für die höher geladenen glimmerartigen Schichtsilicate in der 2ten Quellungsstufe, also etwa für die Vermikulite, die Kationen in eine Ebene in die Schichtzwischenraummitte rücken. Es spricht jedoch auch einiges dafür, daß die einwertigen Kationen nur diffus in ihrer Hydrathülle in den Zwischenschichtraum rücken: Die Lage eines Kations muß stark von der speziellen Verteilung der Gegenladung auf der oberen und unteren Silicatschicht abhängen, die es gerade antrifft. Es wird sogar so sein (siehe Tab. 16), daß bei den einwertigen Kationen, die in doppelter Zahl wie die zweiwertigen eingelagert sind, nicht jedes Kation über seinem Platz auf beiden Silicatschichten gleichzeitig eine Gegenladung antrifft (dies gilt nur für den beidellitischen Typ). Diese Kationen sind "von vornherein diffus" und könnten von der bei den einwertigen viel schwächeren (energetisch und koordinationsmäßig) Hydrathülle nicht bis in die Schichtzwischenraummitte geschoben werden.

Die Festlegung der Kationenlage über der Schicht im hydratierten Zustand ist schwierig, zumal häufig eine Verschiebung der Silicatschichten (z.B. um $b/3$) gegeneinander diskutiert wird. Bis jetzt wurden keine Experimente durchgeführt, die direkt entscheiden ließen, ob die hydratierten Kationen über den Tetraederlücken oder über den hexagonalen Löchern liegen. In neuerer Zeit wurde eine dreidimensionale Kristallstrukturanalyse am hochgeladenen Llano-Vermikulit mit genauer Struktur des Zwischenschichtraumes durchgeführt (62). Für die Rechnungen wurde das Symmetriezentrum in die über den Tetraederlücken befindlichen Mg^{2+} -Zwischenschichtkationen gesetzt. Zur Optimierung wurden jedoch ungewöhnlich hohe Temperaturfaktoren für die Wassermoleküle in der Zwischenschicht und auch für die Atome der Silicatschicht eingeführt. Daraus würde z.B. für die Sauerstoffatome der Silicatschicht eine Unsicherheit von $0,3 \text{ \AA}$ resultieren und für das Quellungswasser mit $0,7 \text{ \AA}$ sogar eine erhebliche Verschmierung der Lage.

Im beidellitischen Typ wäre bei einer Lage der Zwischenschichtkationen über den Tetraederlücken eine starke Wechselwirkung mit der Gegenladung gegeben. Gegen diese Lage sprechen jedoch einige allgemeine Überlegungen:

- a) Befände sich das Kation über den Tetraederlücken, so müßten die Schichttetraeder verzerrt werden. Dies wäre nur unter großem Energieaufwand möglich.
- b) Sieht man vom Hydratwasser ab, so müßten zwei Dreiecksflächen zum Polyeder um das Zwischenschichtkation verknüpft sein. Dafür gibt es jedoch in der Strukturchemie keine Beispiele.
- c) Man würde durch den Kristall hindurch die positiven Ladungen auf nebeneinander liegenden Geraden aufreihen. Das ist energetisch ungünstig. Eine räumliche Verteilung gleichnamiger Ladungen in maximalem Abstand innerhalb eines Kristalls ist viel günstiger.

Aus diesen Gründen sollten die austauschfähigen Zwischenschichtkationen in gequollenem Zustand möglichst über den hexagonalen Löchern verbleiben.

Bezüglich des innerkristallinen Wassers liefert die Röntgenstrukturanalyse nicht mehr an Ergebnissen als das, was man aus anderen spektroskopischen Untersuchungsmethoden erhalten kann. Was schon die ersten Strukturuntersuchungen von HENDRICKS und JEFFERSON (26) vermuten ließen, ergab die Strukturuntersuchung von MATHIESON und WALKER (53). Im Mg-Vermikulit in der 1ten oder 2ten Quellungsstufe sind die Wassermoleküle des Zwischenschichttraumes in einer, respektive zwei mehr oder weniger kristallinen Wasserschichten aufgebaut, wie es dem Platzbedarf der Wassermoleküle und dem experimentell ermittelten Wassergehalt sowie der Weite des Zwischenschichttraumes, in den genau zwei monomolekulare Wasserschichten von $2,76 \text{ \AA}$ passen, entspricht. Im folgenden seien zwei Modelle kurz diskutiert, deren summarische Bilanz pro Elementarzelle sicherlich richtig ist, da

sie sich auf den bekannten Wassergehalt, nämlich ca. 2 H₂O-Moleküle pro Wasserschicht und Formeleinheit, sowie auf eine Anpassung an die Basisstruktur der Silicatschicht stützen:

Im Modell von HENDRICKS-JEFFERSON (26) bilden die Wassermoleküle ein ebenes hexagonales Netzwerk, dessen Dimensionen (die Seitenlänge der Wassersechsecke beträgt ca. 3,0 Å) mit denen des Sauerstoffnetzwerkes der darunter liegenden äußeren Tetraedersauerstoffatome in der Silicatoberfläche identisch sind. Jedes zweite Wassermolekül kann eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem solchen Sauerstoffatom ausbilden (Abb. 3 für eine Wasserschicht). Die Momentaufnahme zeigt alle Bindungen zur unteren Silicatschicht gerichtet. Unbefriedigend an diesem Modell ist, daß die Winkel zwischen den Protonen der Wassermoleküle stark vom Tetraederwinkel abweichen. Dies würde hohe Energiebeträge erfordern (11). Die Anordnung der Wassermoleküle im Netzwerk ist kompatibel mit den aus der IR- und der NMR-Spektroskopie erhaltenen Orientierungen der OH- bzw. der H-H-Vektoren. Noch gravierender erscheint an diesem Modell jedoch, daß dem Einfluß der Zwischenschichtkationen keinerlei Rechnung getragen wurde. Es ist allerdings möglich, die Zwischenschichtkationen über den hexagonalen Löchern zu belassen. Dann würde dort das Wassernetzwerk verzerrt werden, da die Kationen die nächstgelegenen Wassermoleküle zur Ausbildung ihrer Hydrathülle "heranziehen" würde. Es ist jedoch nicht möglich, wie im Modell von MAMY für eine Wasserschicht (51) im niedrig geladenen Montmorillonit die Kationen in den hexagonalen Löchern auf Höhe der Schicht-"Oberfläche" zu belassen und als Gitterfehler in die HENDRICKS-JEFFERSON-Struktur einzubauen.

Verzerrt man die Baueinheiten der HENDRICKS-JEFFERSON-Struktur zur Sesselform, so kommt man zum Modell von MACEY (46). Diese Struktur ergibt sich auch aus einer Halbierung der c-Achse der Elementarzelle von Eis I, dem normalen hexagonalen Eis. Hierdurch kommen einzelne Wassermoleküle über den hexagonalen Löchern zu liegen. Sofern man aber die austauschfähigen Zwischenschichtkationen dorthin nicht als Gitterfehler, sondern in ihrer Hydrathülle einbauen will, ist dieses Modell nicht verwendbar.



Abbildung 3 Hendricks-Jefferson'sches Strukturmodell für die monomolekulare Wasserschicht über den äußeren Sauerstoffatomen der Tetraederschicht der Silicatschicht. Nur jedes zweite Wassermolekül zeigt eine in dieser Momentaufnahme nach unten gerichtete Wasserstoffbrückenbindung zu Sauerstoffatomen der Silicatschicht.

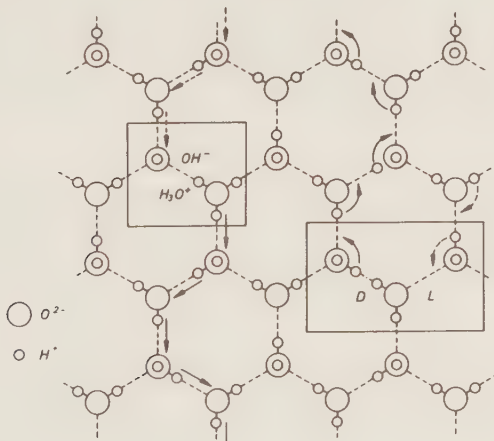


Abbildung 4 Zur Erläuterung der Gitterfehler im normalen Eis und deren Diffusion durch das Kristallgitter. (Eine kollineare Lage der beiden Protonen bei D entsteht hier nur durch die stark schematische Darstellung. Sie kann tatsächlich nicht gegeben sein.)

Weitere Modelle von BARSHAD (3), der sechs Wassermoleküle über die sechs Tetraederpositionen, die ein hexagonales Loch umgeben, setzt, und das von MATHIESON und WALKER (53), das nur für zwei Wasserschichten gilt und das wiederum ganz andere Plätze für die Wassermoleküle im Zwischenschichtraum vorsieht, erreichen aus verschiedenen Gründen keinen höheren Grad an Plausibilität.

Durch elektrische Messungen mit Wechselfeldern wird man über die eigentliche statische Struktur mono- und dimolekularer Wasserschichten im Zwischenschichtraum quellungsfähiger glimmerartiger Schichtsilicate kaum mehr Information erhalten können, als in den bisherigen Strukturmodellen steckt. Diese Messungen liefern vielmehr eine tiefere Einsicht in die dynamischen Prozesse, die in der Zwischenschicht ablaufen können: in Ladungstransport- und Dipolorientierungseffekte, besonders auch im Zusammenhang mit Fehlern in der Struktur, sowie in die Bindungsverhältnisse durch Messung der zu diesen Prozessen gehörigen Aktivierungsenergien. Dies führt zu mehr statistisch dynamischen Strukturvorstellungen wie im Grunde genommen aus allen spektroskopischen Untersuchungsmethoden. Denn man erhält immer eine Langzeitaufnahme, die eine Überlagerung verschiedener Energiezustände der Bauteile der Struktur wiedergibt. Jedoch müssen alle daraus abgeleiteten Modelle mit der Momentaufnahme statischer Strukturmodelle kompatibel sein.

V. Dynamische Prozesse im Zwischenschichtraum und ihre Beziehung zu Strukturfehlern

Zur Übersicht seien zunächst die bisher an glimmerartigen quellungsfähigen Schichtsilicaten nachgewiesenen von äußeren elektrischen Wechselfeldern abhängigen Prozesse aufgezählt:

- 1) Kationenwanderung (Translation von Ladungsträgern)
- 2) Wanderung der vom Hydratwasser abdissoziierten Protonen (Translation von Ladungsträgern)
- 3) Austausch dieser Protonen mit denen des nachfolgend genannten Mechanismus und Übernahme derselben in den Wandlungsmechanismus der ionischen Defekte H_3O^+ und OH^- im Wasser der zweiten Sorte (Translation von Ladungsträgern)
- 4a) Begrenzte Orientierungseffekte durch Orientierungsdefekte (Leitfähigkeit durch Rotation von Dipolen)
- 4b) Orientierungseffekte durch Orientierungsdefekte (strukturgebundene Relaxation durch Rotation von Dipolen)

Und schließlich ein in dieser Arbeit nachgewiesener neuer Prozeß:

- 5) Begrenzte Orientierungseffekte bei einer Orientierung des elektrischen Feldvektors senkrecht zu den Silicatschichten durch strukturelle (isolierte) L-Defekte (Anisotrope Leitfähigkeit durch Rotation von Dipolen)

Die theoretisch vorhergesagten strukturellen L-Defekte sind in der vorliegenden Arbeit erstmals experimentell nachgewiesen worden. Sie sind an die einzigartige Struktur des hydratierten Zwischenschichtraumes der quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicate gebunden. Alle anderen hier aufgezählten Prozesse sind auch aus Experimenten an wäßrigen Elektrolytlösungen, an Wasser und an Eis bekannt.

V.1 Kationenwanderung

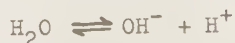
Durch dielektrische Leitfähigkeitsmessungen an Li-, Na- und K-Montmorillonit (51) wurde bei Temperaturen über 273° K ein Typ der Leitfähigkeit nachgewiesen, der auf die Wanderung der austauschfähigen Kationen zurückzuführen ist. Die Wassergehalte waren bei diesen Messungen größer, als zur Bildung einer einzigen Wasserschicht im Zwischenschichtraum erforderlich war. Die Aktivierungsenergien $Q_{Li} > Q_{Na} > Q_K \approx 5$ kcal/Mol nehmen erheblich mit dem Wassergehalt zu. Diese Energien laufen genau wie die Bindungsenergien der Kationen an das Hydratwasser. Dieselben Energien wurden auch an Tonen gemessen (57, 10). Es wird diskutiert, daß nicht die "nackten" Kationen selbst im elektrischen Feld wandern, sondern daß sie vielmehr zusammen mit Hydratwasser am Mechanismus teilnehmen:



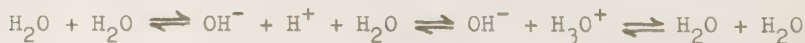
Am Leitfähigkeitsmechanismus würde dann ein Gebilde wie auf der linken Seite oder z.B. eines wie auf der rechten Seite und dazu ein Proton teilnehmen.

V.2 Wanderung der vom Hydratwasser abdissoziierten Protonen

Die Wanderung dieser vom Hydratwasser abdissoziierten Protonen verursacht einen eigenen Leitfähigkeitsmechanismus. Zu dessen Verständnis soll zuerst ein einfacherer Mechanismus im homogenen Medium betrachtet werden, nämlich der der Dissoziation des Wassers:



Nun ist ganz einfach gezeigt, daß die Lebensdauer des Protons nicht notwendigerweise dieselbe wie die des OH^- ist, denn fügt man der Gleichung ein weiteres Wassermolekül hinzu, so kann z.B. die Reaktion wie folgt ablaufen:



Das Proton gibt nach kurzer Zeit seine Existenz als freies Proton auf und bildet mit dem H_2O ein Hydroniumion. Diese Übergangszeit ist als Lebensdauer τ definiert. Ein anderes Proton, z.B. eines des Hydroniumions, kann danach mit dem OH^- wieder ein Wassermolekül bilden. Die Lebensdauer des OH^- kann also viel größer sein. Im normalen flüssigen Wasser wird die Lebensdauer des Protons mit $\tau = 2 \cdot 10^{-3}$ sec angegeben (16). Die Lebensdauer τ ist gleichzeitig ein Maß für den Dissoziationsgrad.

Im inhomogenen Medium ist zu erwarten, daß die Lebensdauer der vom Hydratwasser abdissoziierten Protonen ebenfalls viel kürzer ist als die des Hydratkomplexes. Dies ist tatsächlich der Fall:

Während der Mechanismus der Kationenwanderung (mit Hydrathülle) nur langsamen elektrischen Wechselfeldern folgen kann, funktioniert der Protonenaustausch mit dem Wasser der Umgebung bis hinauf zu um viele Zehnerpotenzen höheren Frequenzen. Mittels Leitfähigkeitsmessungen, NMR-Spektroskopie an hydratierten Silicaten (sowie durch Messungen an organischen und anorganischen Basen) wurde bewiesen, daß die Wassermoleküle, die am wahrscheinlichsten zur Hydratationssphäre der (Zwischenschicht-)Kationen gehören, äußerst stark dissoziiert sind (19, 20). Die Lebensdauer der Protonen ist in der Größenordnung von $\tau = 10^{-9}$ sec. Das ist ein Faktor 10^6 gegenüber dem normalen flüssigen Wasser.

Qualitative Messungen (76) der elektrischen Leitfähigkeit parallel zu den Silicatschichten von A. HÄBICH und A. WEISS an hydratierten Vermikulitkristallen liefern eine weitere Bestätigung dieses Prozesses: die Experimente ergaben eine größere scheinbare Kationenbeweglichkeit quer zu den Silicatschichten als in den freien Lösungen mit der gleichen Konzentration derselben ein- bzw. zweiwertigen Kationen. Die scheinbare Beweglichkeit der zweiwertigen Zwischenschichtkationen ist sogar außerhalb der Fehlergrenzen um etwa einen Faktor 3 größer als die der einwertigen. Dies kann nur damit erklärt werden, daß

die bei den zweiwertigen Kationen in viel stärkerem Maße abdissoziierten Protonen die wahren Träger der elektrischen Leitfähigkeit sind.

V.3 Wanderungsmechanismus der ionischen Defekte

Das Wasser der zweiten Sorte, das Füllwasser zwischen den hydratierten Kationen, besitzt einen eigenen ionischen Defekt-Leitungsmechanismus, der von Protonen getragen wird. Diese sind mit denen des Hydratwassers in ständigem Austausch: vom Hydratwasser abdissoziierte Protonen können ohne weiteres in den Wanderungsmechanismus des Füllwassers einbezogen werden, andere Protonen können in die Hydratkomplexe zurückkehren.

Da dieser Translationsmechanismus ionischer Defekte (51) genauso im normalen Eis I (15) abläuft, soll er zunächst daran erläutert werden (Abb. 4, linkes Kästchen): das Eis kann Strukturfehler vom Typ des Hydroniumions H_3O^+ , was einer Anwesenheit eines überschüssigen Protons an einem Wassermolekül entspricht, und solche vom Hydroxylion OH^- haben, was dem Verlust eines Protons entspricht. Diese Defekte können sich durch Translation eines Protons entlang von Wasserstoffbrücken fortbewegen. Ein solcher Protonenübergang entspricht statistisch gesehen einer Wanderung von H_3O^+ -Ionen längs der geraden Pfeile und von OH^- -Ionen entgegen der gestrichelten geraden Pfeile quer durch das Eisgitter, aber tatsächlich wandern natürlich nur Protonen. Als Aktivierungsenergie der Diffusion des Typs

OH^- wurden 4,3 kcal/Mol und für
 OH_3^+ wurden 3,8 kcal/Mol gemessen.

An Li-, Na-, K- und Cs-Montmorillonit wurden durch dielektrische Leitfähigkeitsmessungen Aktivierungsenergien um ca. 3,5 kcal/Mol bei tiefen Temperaturen im Bereich von 130°K bis 200°K gemessen (51). Diese Energie ist unabhängig vom Zwischenschichtkation und vom Wassergehalt ab einem Mindestgehalt. Dadurch sind zumindest für stark eingefrorene hydratierte Zwischenschichträume die gleichen Defekte wie in Eis nachgewiesen. Der gleiche Mechanismus des Protonenübergangs vom Typ $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$

kann darin ablaufen. Dieser Prozeß wird durch abdissoziierte Protonen aus den Hydrathüllen der Zwischenschichtkationen stark begünstigt, mit denen obige Protonen austauschen.

V.4 Orientierungseffekte durch Orientierungsdefekte

Zur Erläuterung des nächsten Prozesses, nämlich der Orientierungseffekte durch Orientierungsdefekte muß ebenfalls wieder auf die Verhältnisse im normalen Eis zurückgegriffen werden: N. BJERRUM postulierte 1951 (5, 6) die Existenz einer geringen Konzentration von nur paarweise auftretenden Orientierungsdefekten in Eis, die sich reorientieren können. Ein Paar von D- und L-Defekten wird dann ausgebildet, wenn ein H_2O -Molekül durch die Temperaturbewegung gezwungen wird, um 120° um eine seiner O-H...O-Achsen zu rotieren, so daß die "Bindung" O....O zu einem benachbarten O-Atom ohne dazwischen liegendes Proton bleibt (L-Defekt) und an der Bindung zu einem anderen benachbarten O-Atom zwei Protonen teilhaben (D-Defekt) (siehe Abb.4, rechtes Kästchen). In Abb. 4 ist die kollineare Anordnung der beiden Protonen eines D-Defektes nur symbolisch zu verstehen, denn diese Anordnung ist äußerst unwahrscheinlich (14).

Die Orientierung der Wasserdipole in einem elektrischen Feld geschieht an diesen Defekt-Plätzen. D- und L-Defekt werden dadurch getrennt und wandern in gleicher Weise durch das Eisgitter, es "fließt" ein Defekt (L)-Protonenstrom entgegen der gestrichelten gebogenen Pfeile und ein Protonenstrom (D) in "Richtung" der gebogenen Pfeile. Dadurch wird eine (Hochfrequenz-) Leitfähigkeit verursacht und im normalen Eis eine Debye'sche Relaxation bei $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$ sec bei 0°C (16). Dies bedeutet, daß ein Wassermolekül diese relativ lange Zeitspanne warten muß, bis überhaupt ein Defekt bei seinem Gitterplatz angelangt ist. Dann aber führt es seinen Orientierungsschritt sehr schnell durch, nämlich in $\tau \approx 10^{-11}$ sec. Das ist nämlich die Relaxationszeit von flüssigem Wasser, von der man annimmt, daß sie durch einzelne Orientierungsschritte der weniger als vierfach gebundenen Wassermoleküle bestimmt wird (23).

Es gibt jedoch keine direkten experimentellen Beweise für die Existenz von D- und L-Defekten. Es sprechen jedoch viele Gründe dafür (16):

- a) Die Defekt-Theorie ist in guter Übereinstimmung mit den beobachteten dielektrischen Eigenschaften und der Leitfähigkeit von Eis. Das gleiche gilt für Lösungen von HF in Eis. Die kinetische Theorie sowie eine Deutung von Experimenten im nachhinein wurde durch verschiedene Autoren geliefert (23, 31, 56).
- b) Aufgrund von Defektmodellen berechnete Werte für die Aktivierungsenergie der dielektrischen Relaxation stimmen mit den experimentellen Werten überein (5, 6).
- c) Es gibt keinen anderen plausiblen Mechanismus für die Reorientierung von Wasserdipolen im Eis (6, 13). Mechanismen, die nur ionische Defekte einschließen, können die Polarisierung von Eiskristallen nicht erklären. Sie führen sogar zu einer Polarisierung mit dem falschen Vorzeichen (5). Die hohe Niederfrequenzdielektrizitätskonstante von Eis (I)-Einkristallen (30) kann nur durch Orientierungsdefekte erklärt werden.

BJERRUM wies darauf hin (6), daß in Eis die experimentell aus der Temperaturabhängigkeit der Debye'schen Relaxation bestimmte Aktivierungsenergie E_A sich aus der halben Energie E_{DL} zusammensetzt, die erforderlich ist, um ein Paar von Orientierungsdefekten zu erzeugen, plus die Aktivierungsenergie A für einen Orientierungsschritt eines respektive L- oder D-Defektes an einem Defektplatz, d.h. die mittlere Aktivierungsenergie für deren Diffusion:

$$E_A = \frac{1}{2} E_{DL} + A$$

Die Werte für E_A , die mit elektrischen Wechselfeldern von verschiedenen Autoren ermittelt wurden, schwanken zwischen 9 und 24 kcal/Mol. BJERRUM (6) gibt dafür als wahrscheinlichsten Wert an:

$$E_A = 14,4 \pm 1,7 [\text{kcal/Mol}]$$

Die Beiträge von E_{DL} und A können nicht direkt gemessen werden. Theoretische Überlegungen von BJERRUM (6) führen für A zu einem Wert von ca. 2,5 kcal/Mol. Spätere Arbeiten anderer Autoren (12, 31) zeigten, daß die Gleichung von BJERRUM nur für L-Defekte, aber nicht für D-Defekte angenähert gilt, da deren Bildungsenergie viel größer als $\frac{1}{2} E_{DL}$ sein muß und da deren Diffusionsenergie ebenfalls höher sein muß. Als obere Grenze von A für einen L-Defekt wurden auch hier etwa 5 kcal/Mol abgeschätzt, d.h. die Energie der Wasserstoffbrücke, die bei diesem Rotationsprozeß gebrochen werden muß (14). Es wird sogar vermutet, daß L-Defekte die Majoritätsträger für die elektrische Leitfähigkeit sind.

An Li-, Na-, K- und Cs-Montmorillonit konnten Orientierungseffekte durch Orientierungsdefekte und das gleiche E_A wie in Eis auf zwei Weisen nachgewiesen werden (51).

- a) Begrenzte Rotationen bei mittleren Temperaturen zwischen 200° K und 273° K äußern sich in einer Leitfähigkeit. Bei diesen Temperaturen ist die mittlere thermische Energie der Wassermoleküle so groß, daß eine die Zahl der ionischen Defekte bei tieferen Temperaturen überwiegende Zahl von Orientierungsdefekten wie im normalen Eis neu entstehen kann. Deshalb dominiert in diesem Temperaturbereich eine Leitfähigkeit durch Rotation von Wasserdipolen an Defektplätzen. Die gemessenen Aktivierungsenergien liegen zwischen 10 und 14,5 kcal/Mol. Sie wachsen mit dem Wassergehalt und ändern sich mit der Natur des Zwischenschichtkations, aber bleiben immer in der Größe der von BJERRUM angegebenen Werte für die Summe der Aktivierungsenergien für die Bildung und Diffusion von Orientierungsdefekten. Die Variationen dieser Aktivierungsenergien, die mit dem Wassergehalt und der Natur des Kations beobachtet wurden, dürften den Änderungen der Potentialbarrieren in Abhängigkeit von sterischen Effekten und der Wechselwirkung Kationen-Wassermoleküle der Hydrathüllen zuzuschreiben sein.

b) Durch die Temperaturabhängigkeit einer Debye'schen Absorption zwischen 130° K und 200° K wurden die gleichen gekoppelten Dipolorientierungen der H_2O -Moleküle wie in Eis nachgewiesen (51). Innerhalb von bestimmten Wassergehalten, je nach Art des Kations, wird damit eine definierte Struktur in der ersten Quellungsstufe bewiesen. In dieser entsteht wie im Eis eine gewisse Konzentration von Orientierungsdefekten, die diesen Prozeß ermöglichen. Deshalb liegt das Maximum der dielektrischen Absorption bei einigen 10^4 Hz wie in Eis. Es wurden ebenfalls Aktivierungsenergien zwischen 10,2 und 14,6 kcal/Mol gemessen, also genau in der Größe der von BJERRUM angegebenen Werte für die Summe der Aktivierungsenergien für Bildung und Diffusion von Orientierungsdefekten.

V.5 Strukturelle L-Defekte

Schon die Anschauung macht deutlich, daß alle bisher genannten Prozesse vorwiegend parallel zu den Silicatschichten im hydratierten Schichtzwischenraum ablaufen können und nicht in einer Richtung senkrecht dazu:

Die Kationen (mit Hydrathülle) sind so groß, daß in dieser Richtung für Schichtabstände bis zur 2ten Quellungsstufe sowieso keine Freiheit zur Translation bleibt.

Eine Protonenwanderung durch die "isolierenden" Silicatschichten ist erst bei Temperaturen möglich, bei denen ohnehin kein Zwischenschichtwasser mehr vorhanden ist.

Durch nur höchstens zwei monomolekulare Wasserschichten hindurch ist keine Kopplung von vielen Dipolorientierungsschritten über paarweise Orientierungsdefekte möglich.

Bei einer Orientierung des elektrischen Feldvektors senkrecht zu den Silicatschichten sind nur dann begrenzte einzelne Orientierungsschritte von Wassermolekülen möglich, wenn die Voraussetzung dafür, nämlich die Existenz von mindestens einer Sorte von Orientierungsdefekten (D- oder L-) gegeben ist.

In dieser Arbeit wurden Aktivierungsenergien von 2,3 kcal/Mol für die 0te und für die 1te Quellungsstufe gemessen (siehe S. 130). Es wird später gezeigt werden, daß dies die Aktivierungsenergie für die Diffusion durch Rotation von Wasserdipolen an strukturellen L-Defekten ist, die im Zwischenschichtraum vor- gebildet sind. Diese haben keine Bildungsenergie. Es gilt $E_A = A$. Strukturelle L-Defekte sind nicht mit D-Defekten ge- paart, wie im Defekt-Modell für normales Eis von BJERRUM vor- hergesagt wurde. Dieser Mechanismus ist anisotrop. Er kann nicht parallel zu den Silicatschichten ablaufen, da hierfür die strukturellen Voraussetzungen fehlen. Es tritt bei diesen Messungen an Einkristallen mit dem elektrischen Feldvektor senkrecht zu den innerkristallinen mono- und dimolekularen Wasserschichten wie erwartet keine Relaxation im 10 kHz-Bereich wie in Eis auf. Eine solche kann vielmehr erst für Fre- quenzen von etwa 10^{11} Hz, der Relaxationsfrequenz von dreifach gebundenen Wassermolekülen in flüssigem Wasser, vorhergesagt werden (25).

VI. Theoretische Grundlagen

Alle Festkörper lassen sich bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften in zwei Gruppen einteilen, in Nichtleiter (gleichbedeutend mit Dielektrika, Isolatoren) und Leiter, wobei sich Leiter von Nichtleitern dadurch unterscheiden, daß in Leitern jedes elektrische Feld nicht nur eine Verschiebung oder Umorientierung, sondern auch einen Platzwechsel von Ladungen hervorruft. Die Frage, wie man ein quellungsfähiges glimmerartiges Schichtsilicat klassifizieren muß, läßt sich a priori nur soweit beantworten:

- a) Aufgrund der Schichtstruktur sollten die elektrischen Eigenschaften anisotrop sein.
- b) Im trockenen Zustand sollte es in Analogie zu den in der Isolationstechnik verwendeten Glimmern ein Dielektrikum sein. Aber schon das Vorhandensein verschiedener Zwischenschichtkationen, z.B. des kleinen Li^+ und der OH-Gruppen in den Silicatschichten, stellt dies in Frage.
- c) Im gequollenen Zustand ist ein glimmerartiges Schichtsilicat kein Nichtleiter mehr. Denn im innerkristallinen Wasser können neben Polarisierungseffekten Leitfähigkeitsphänomene wie in Wasser und Eis auftreten. Die Zwischenschichtkationen sind mit ihrer Hydrathülle wesentlich beweglicher. Hinzu kommt das Vorhandensein von Oberflächenwasser an den Basisflächen und solchem an den Prismenflächen.

Da für dieses Gebiet keine zusammenhängende theoretische Darstellung existiert, seien zunächst Auszüge aus der Feldtheorie der Kontinua für Nichtleiter und für schlechte Leiter gebracht (vergl. 45).

Da eine Theorie für sich allein mathematischer Formalismus ist, wird schon hier in kurzen Bemerkungen auf Meßergebnisse und auf die experimentelle Phänomenologie vorgegriffen. Dadurch soll jeweils die Darstellung auf das Minimum begrenzt werden, welches später für die Auswertung und Interpretation

der Meßwerte erforderlich ist. Ebenso wurde darauf verzichtet, Gleichungen anzugeben, deren Inhalt allgemein bekannt ist, auch wenn sie später verwendet werden.

VI.1 Isolator mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ im statischen elektrischen Feld $\mathcal{E}$

Ein nichtleitender Festkörper erleidet im statischen elektrischen Feld $\mathcal{E}$ eine Polarisierung $\mathcal{P}$, das elektrische Moment pro Einheitsvolumen des Stoffes. Diese äußert sich in einer Dielektrizitätskonstanten $\epsilon \neq 1$. Man nennt einen solchen Isolator ein reines Dielektrikum. Die Polarisierung kann verschiedener Natur sein:

- a) Verschiebungspolarisation: sie kann bedingt sein durch die Polarisierbarkeit α der Elektronenhüllen der einzelnen Atome und durch die Verschiebung quasielastisch gebundener Ionen.
- b) Orientierungspolarisation: sie ist bedingt durch die Orientierung polarer Baueinheiten (Moleküle mit Dipolmoment), die ein permanentes elektrisches Moment $\mathcal{p}$ besitzen.

Zusammenhänge, die zwischen ϵ , α und $\mathcal{p}$ bestehen, können für Gase und auch für Flüssigkeiten befriedigend formuliert werden. Bei Festkörpern hingegen gibt es wegen der Vielzahl der konkurrierenden Phänomene keine umfassende Theorie (insbesondere nicht bei elektrischen Wechselfeldern), die bequem anzuwenden wäre.

Bei Verschiebungspolarisation der Elektronen überlagert sich den Potentialbergen im homogenen elektrischen Feld ein konstanter Abfall (Abb. 5). Die Potentialtrichter werden unsymmetrisch gegenüber dem Ort des Kerns - der Schwerpunkt der Elektronen fällt nicht mehr damit zusammen. Dadurch erhalten die Atome ein induziertes elektrisches Moment. Nichtpolare Festkörper zeigen eine kleine, weitgehend temperaturunabhängige relative Dielektrizitätskonstante ϵ .

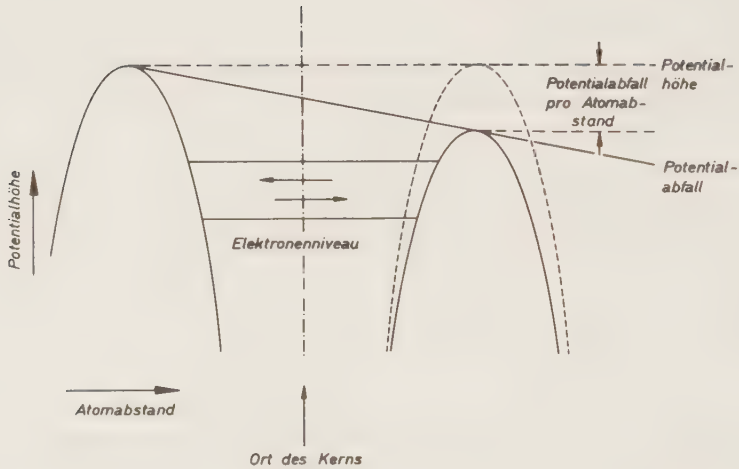


Abbildung 5 Schematische Darstellung des Potentialabfalles durch äußere elektrische Felder zur Erläuterung der Verschiebungspolarisation in Festkörpern

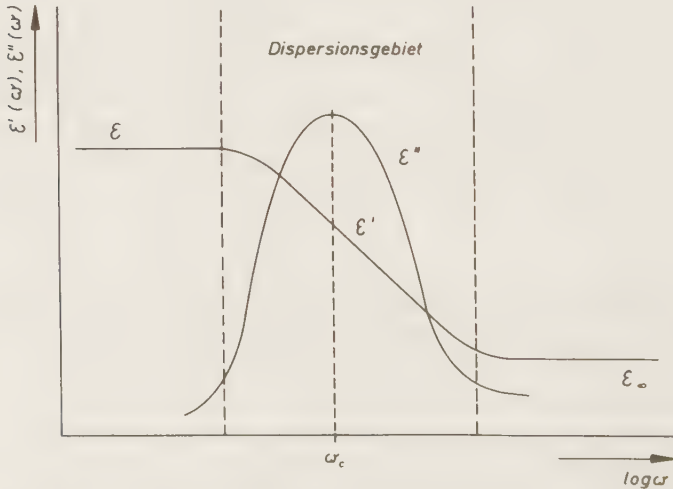


Abbildung 6 Frequenzabhängigkeit des Realteils der dielektrischen Permeabilität $\epsilon'(\omega)$ und des dielektrischen Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ nach der Debye'schen Theorie

Für trockene Vermikulit- und Batavitkristalle ergab sich die Dielektrizitätskonstante als klein und nur schwach temperaturabhängig.

Bei Orientierungspolarisation verhalten sich Festkörper, deren Moleküle ein permanentes elektrisches Moment tragen, ganz anders und meist nicht berechenbar. Die Dielektrizitätskonstante kann sehr hoch (bis ca. 200) werden und über weite Bereiche proportional $1/T$ verlaufen.

Für die hydratierten Kristalle ergab sich eine sehr hohe "Dielektrizitätskonstante".

Als makroskopische Feldgleichung in einem Dielektrikum bei fehlender Dispersion im genügend "langsam" veränderlichen (quasistationären) Feld gilt die 1. Maxwellgleichung in der differentiellen Form:

$$\text{rot } \mathbf{h}_g = 1/c \, \partial \mathcal{J} / \partial t \quad \text{VI.1.1}$$

mit der elektrischen Induktion

$$\mathcal{J} = 4\pi \mathcal{P} + \mathcal{I} \quad \text{VI.1.2}$$

daraus folgt für kleine Feldstärken

$$\mathcal{J} = \epsilon \cdot \mathcal{I} \quad \text{VI.1.3}$$

Die relative Dielektrizitätskonstante ϵ stellt hier eine frequenzunabhängige Materialkonstante dar, die im anisotropen Kristall die Form eines Tensors ϵ_{ik} annimmt, d.h. Komponenten in allen drei Raumrichtungen besitzt.

Für die vorliegenden Messungen wurde eine Feldrichtung senkrecht zur Silicatschicht gewählt. Deshalb kann Gleichung VI.1.3 in der vektoriellen Form verwendet werden.

Es ergibt sich

$$\text{rot } \mathbf{h}_g = \epsilon/c \, \partial \mathcal{I} / \partial t \quad \text{VI.1.4}$$

Aus VI.1.2 folgt $\mathcal{P} = 1/4\pi (\mathcal{J} - \mathcal{E})$

$$\sim f(\alpha, \mathcal{E}, \rho, T, \dots) \sim \alpha \cdot \mathcal{E}$$

Die Polarisierung ist nur in Ausnahmefällen von Verschiebungspolarisation dem Produkt aus der Polarisierbarkeit α und der Feldstärke $\mathcal{E}$ proportional.

VI.2 Isolator im elektrischen Feld $\mathcal{E}(t)$ der Frequenz ω , Dispersion der dielektrischen Permeabilität $\epsilon(\omega)$

Die obigen Bezeichnungen sind nicht gültig für Feldfrequenzen, die mit den Eigenfrequenzen jener Elektronen- (Ionen-) und Molekülschwingungen vergleichbar sind, die zur Polarisierung $\mathcal{P}(t)$ des Dielektrikums führen. Die Größenordnung dieser Frequenzen hängt von der Art des Festkörpers ab und kann Werte innerhalb eines sehr großen Bereichs annehmen. Vor allem aber verhalten sich induzierte und permanente Dipole völlig unterschiedlich. Die folgenden Herleitungen gelten nur für Frequenzbereiche, in denen zwar schon Dispersionserscheinungen wesentlich sind, aber eine makroskopische Beschreibung noch zulässig ist:

Für schnell veränderliche Felder bleibe die Maxwellgleichung formal wie Gleichung VI.1.1:

$$\text{rot } \mathbf{h} = 1/c \, \partial \mathcal{J} / \partial t \quad \text{VI.2.1}$$

Nun muß aber die Beziehung zwischen $\mathcal{J}$ und $\mathcal{E}(t)$ neu erklärt werden. Sie soll für kleine Feldstärken linear bleiben, d.h. es gelte analog zum stationären Fall

$$\mathcal{J}(t) = \hat{\epsilon} \mathcal{E}(t)$$

mit $\hat{\epsilon}$ als linearem Integraloperator, dessen Wirkung in der allgemeinsten Form durch

$$\mathcal{J}(t) = \mathcal{E}(t) + \int_0^{\infty} f(\tau) \mathcal{E}(t-\tau) d\tau$$

bestimmt wird.

$f(\tau)$ ist hier eine Funktion der Zeit und der Eigenschaften des Mediums. Die Relaxationszeit τ ist Ausdruck dafür, daß die Größe $\mathcal{J}$ in einem gegebenen Zeitpunkt im allgemeinen von den Funktionswerten von $\mathcal{J}(t)$ in jedem vorherigen Zeitpunkt abhängt (Kausalität). Die Einstellung der elektrischen Polarisation des Stoffes hält mit der Änderung des elektrischen Feldes nicht Schritt.

Jedes veränderliche Feld kann durch eine Fourier-Entwicklung als Summe monochromatischer Komponenten dargestellt werden, in denen die Zeitabhängigkeit aller Größen durch den Faktor $e^{-i\omega t}$ gegeben ist; dann ergibt sich

$$\mathcal{J}(t) = \mathcal{J}(t) + \mathcal{J}(t) \int_0^{\infty} f(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau$$

und damit wieder

$$\mathcal{J}(t) = \epsilon(\omega) \cdot \mathcal{J}(t) \quad \text{VI.2.2}$$

mit

$$\epsilon(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} f(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad \text{VI.2.3}$$

Man nennt $\epsilon(\omega)$ dielektrische Permeabilität für periodische Felder. Sie ist nicht nur von den Eigenschaften des Festkörpers und seines thermodynamischen Zustandes, sondern auch von der Frequenz des elektrischen Feldes abhängig. Diese Abhängigkeit VI.2.3 von der Frequenz wird Dispersionsgesetz genannt. Damit hat die Maxwellgleichung VI.2.1 wieder ihren physikalischen Sinn erhalten

$$\text{rot } \mathbf{h} = 1/c \epsilon(\omega) \partial \mathcal{J}(t) / \partial t \quad \text{VI.2.4}$$

für ein periodisches monochromatisches Feld

$$\mathcal{J}(t) = \mathcal{J}_0 \cdot e^{-i\omega t}$$

folgt

$$\text{rot } \mathbf{h} = -i\omega/c \epsilon(\omega) \mathcal{J}(t) \quad \text{VI.2.5}$$

Für die folgende Versuchsanordnung wurde deshalb ein sinusförmiges monochromatisches elektrisches Wechselfeld von 30 Hz bis 10^7 Hz verwendet.

Die dielektrische Permeabilität ist komplex und wird folgendermaßen dargestellt:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \epsilon''(\omega) \quad \text{VI.2.6}$$

Eine Entwicklung nach Potenzen von ω liefert für den Realteil $\epsilon'(\omega)$ im allgemeinen als erstes Glied ϵ , die statische Dielektrizitätskonstante.

In der verwendeten Versuchsanordnung ist $\epsilon'(\omega)$ Meßgröße. Der Imaginäranteil heißt dielektrischer Absorptionskoeffizient $\epsilon''(\omega)$.

Man nennt

$$\text{tg } \delta = \epsilon''(\omega) / \epsilon'(\omega) \quad \text{VI.2.7}$$

den dielektrischen Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ (frequenzabhängig).

In der verwendeten Versuchsanordnung ist $\text{tg } \delta$ Meßgröße.

Für Orientierungspolarisation ist die Frequenzabhängigkeit von $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$ in Abb. 6 dargestellt, wie sie sich nach der Debye'schen Theorie ergibt. Charakteristisch ist im Dispersionsgebiet ein Maximum des dielektrischen Absorptionskoeffizienten bei $\tau = 2\pi/\omega\epsilon$ und ein Wendepunkt des Realteils von $\epsilon(\omega)$ an der gleichen Stelle. Aus diesen Eigenschaften kann man die Relaxationszeit τ bestimmen: man ermittelt das Maximum der durch die Meßgrößen $\epsilon'(\omega)$ und $\text{tg } \delta$ gegebenen Beziehung:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon'(\omega) \cdot \text{tg } \delta \quad \text{VI.2.8}$$

$\text{tg } \delta$ nennt man hier Debye'sche Verluste.

Permanente Dipole in Festkörpern können im elektrischen Wechselfeld mehrere Orientierungen minimaler Energie besitzen, zwischen denen sie infolge der Wärmebewegung hin- und herwechseln. Es ergibt sich dann ein ganzes Relaxationsspektrum.

Außerdem können im geschichteten Dielektrikum Maxwell-Wagner-Relaxationen auftreten, die von Debye'schen auch im Temperaturgang nicht unterscheidbar sind.

Für quellungsfähige glimmerartige Schichtsilicate ergibt sich bei Messungen senkrecht zu den Silicatschichten keinerlei Relaxation im Frequenzbereich zwischen 30 Hz und 10^7 Hz.

Bei Verschiebungspolarisation kommt man erst bei sehr hohen Frequenzen in das Gebiet der Eigenfrequenzen quasielastisch gebundener Ionen und Elektronen. Daher wird hier auf diese Theorie nicht weiter eingegangen.

Der Vektor $\vec{p}(t)$ behält seine Bedeutung als elektrisches Moment pro Einheitsvolumen des Stoffes:

$$\begin{aligned}\vec{p}(t) &= 1/4\pi \left\{ \mathcal{J}(t) - \mathcal{I}(t) \right\} \\ &\sim f(\alpha, \dots, \omega)\end{aligned}$$

Dieser Verlauf der Polarisierbarkeit α in Abhängigkeit von der Frequenz ω ist in Abb. 7 qualitativ skizziert.

Da die für die Messungen in dieser Arbeit verwendeten Meßfrequenzen nur bis in den Bereich der Hochfrequenz (bis 10^7 Hz) reichen, war zu erwarten, daß höchstens Dipol-Relaxationen auftreten könnten. Da jedoch $\epsilon''(\omega)$ monoton mit der Frequenz in den verschiedenen Quellungsstufen abfällt und dennoch hohe Beträge von $\epsilon'(\omega)$ und $\tan \delta$ gemessen wurden, die nicht allein mit den Beiträgen durch Verschiebungspolarisation erklärt werden können, sei die folgende Theorie gebracht, die zum Ziel hat, eine Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma(\omega)$ zu erklären.

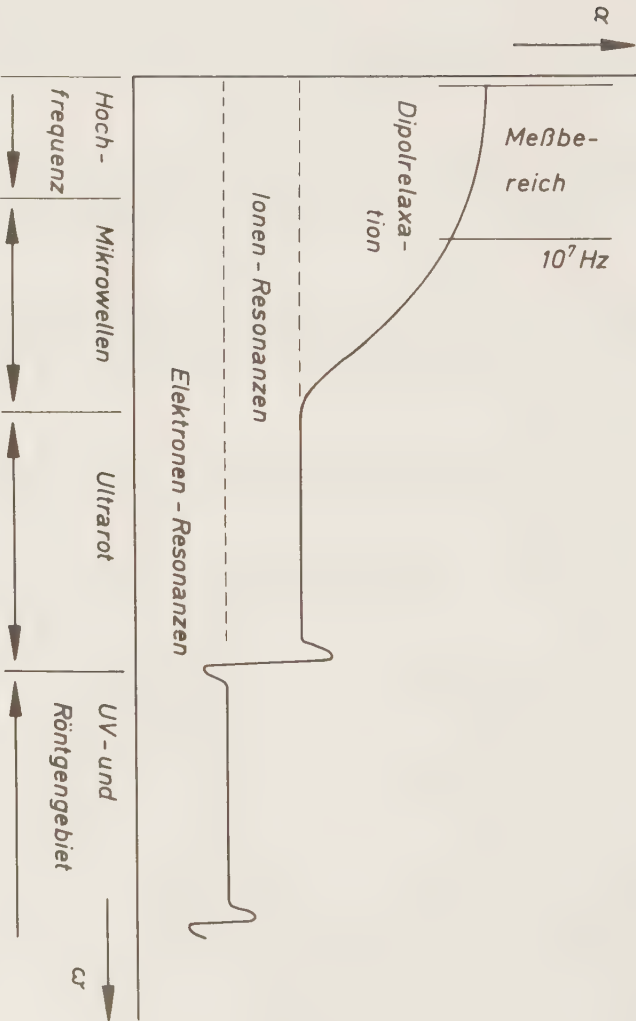


Abbildung 7 Schematische Darstellung des Verlaufes der Polarisierbarkeit α in Festkörpern in Abhängigkeit von der Frequenz ω . Der eigene Meßbereich bis zu 10^7 Hz ist links oben markiert.

VI.3 Schlechter Leiter oder auch guter Leiter, der über ein Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ verbunden ist im statischen elektrischen Feld $\mathcal{E}$

Hierfür gilt als makroskopische Feldgleichung bei fehlender Dispersion im genügend "langsam" veränderlichen Feld die 1. Maxwell-Gleichung in folgender Form:

$$\text{rot } h\mathcal{g} = \underbrace{4\pi/c \sigma \cdot \mathcal{E}}_{a)} + \underbrace{\epsilon/c \cdot \partial \mathcal{E} / \partial t}_{b)} \quad \text{VI.3.1}$$

mit σ = konstante Leitfähigkeit
und ϵ = konstant, gemäß

$$\mathcal{J} = \epsilon \cdot \mathcal{E} \quad \text{VI.1.3.}$$

Entsprechend ist die Stromdichte j

$$j = \sigma \cdot \mathcal{E} \quad \text{VI.3.2}$$

Im stationären Fall ist also eine lineare Beziehung zwischen j und $\mathcal{E}$ angenommen. Man nennt sie das Ohm'sche Gesetz. Im anisotropen Festkörper lautet es analog zur Darstellung der elektrischen Induktion tensoriell geschrieben:

$$j = \sigma_{ik} \cdot E_k \quad \text{VI.3.3}$$

Da für diese Messungen nur eine Feldrichtung E_k senkrecht zur Silicatschicht gewählt wurde, kann für VI.3.3 Gleichung VI.3.2 in der vektoriellen Form verwendet werden.

Für gute Leiter wäre die weitere Hinzunahme des Terms b) sinnlos. Denn die Glieder a) und b) stellen im wesentlichen die ersten Glieder in der Entwicklung nach Potenzen der Feldfrequenz dar. Da hier die Frequenz als genügend klein angenommen wird, würde die Hinzunahme des Terms b) bestenfalls eine kleine Korrektur bedeuten. Es gibt jedoch Stoffe, für die obige Gleichung einen Sinn hat. Aus besonderen Gründen (kleine Zahl der Leitungselektronen im Halbleiter, Ionen in Festkörpern etc.)

ist die Leitfähigkeit dieser Stoffe anomal klein, und der zweite Term wird daher mit dem ersten vergleichbar.

Sei nun das Feld periodisch monochromatisch mit so kleinem ω , daß noch keine Dispersion auftritt, dann gilt:

$$\text{rot } \mathbf{h}_y = 1/c \, \mathcal{E} (4\pi\sigma - i\omega\epsilon) \quad \text{VI.3.4}$$

Falls gilt $\omega \gg 4\pi\sigma/\epsilon$, verhält sich der Festkörper wie ein Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ .

Genau dieses Verhalten zeigen die hydratierten Einkristalle glimmerartiger Schichtsilicate.

Falls gälte $\omega \ll 4\pi\sigma/\epsilon$, verhält sich der Stoff wie ein Leiter mit der Leitfähigkeit σ .

VI.4 Schlechter Leiter im elektrischen Feld $\mathcal{E}(t)$ der Frequenz ω , Dispersion $\sigma(\omega)$

Wie unter VI.2 bleibt die Maxwellgleichung formal dieselbe

$$\text{rot } \mathbf{h}_y = 1/c \, \partial \mathcal{J} / \partial t \quad \text{VI.2.1}$$

In die Beziehung zwischen $\mathcal{J}$ und $\mathcal{E}(t)$, die hier wieder neu erklärt werden muß, geht ein Zusatzterm der Form

$$4\pi\sigma \int_0^\infty \mathcal{E}(t-\tau) d\tau \quad \text{ein.}$$

(Das Ohm'sche Gesetz muß hier nicht mehr gelten!)

Da dadurch aber der Formalismus in Hinblick auf eine praktische Auswertung zu kompliziert wird, soll dieser Zusatzterm sowie der Einfluß von ω auf die Leitfähigkeit später eingeführt werden.

Die Maxwellgleichung in der Form VI.2.5 soll deshalb unverändert gelten, aber zunächst einschränkend nur für kleine Frequenzen, d.h. ohne Dispersion. Dann gilt neben VI.2.5 noch VI.3.4.

Ein Vergleich ergibt folgende Beziehung für schlechte Leiter:

$$\epsilon(\omega) = i 4\pi\sigma/\omega + \epsilon \quad \text{VI.4.1}$$

Daraus ersieht man sofort: Für ein reines Dielektrikum gälte $\sigma = 0$ und $\epsilon(\omega) \rightarrow \epsilon$.

Daraus folgt

$$\operatorname{tg} \delta = 4\pi\sigma/\omega \cdot \epsilon \quad \text{VI.4.2}$$

Den dielektrischen Verlustfaktor $\operatorname{tg} \delta$ nennt man hier Leitfähigkeitsverluste.

Durch Auflösung ergibt sich:

$$\sigma = 1/4\pi \omega \operatorname{tg} \delta \epsilon \quad \text{VI.4.3}$$

Sei nun die Frequenz ω wieder beliebig, d.h. es herrsche wieder Dispersion: für alle Frequenzen $\omega < 2\pi/\tau$ sei nun formal eine Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma(\omega)$ eingeführt, die keinesfalls mehr ihre physikalische Bedeutung als Proportionalitätsfaktor im Ohm'schen Gesetz behalten muß. Sie gelte allgemein. Dann gilt in Analogie zu VI.4.1

$$\epsilon(\omega) = i 4\pi\sigma(\omega)/\omega + \epsilon'(\omega) \quad \text{VI.4.4}$$

Hier muß $\epsilon'(\omega)$, die "scheinbare" reelle Dielektrizitätskonstante", also der Realteil von $\epsilon(\omega)$, die Meßgröße sein.

Es ergibt sich

$$\operatorname{tg} \delta = 4\pi\sigma(\omega)/\omega \epsilon'(\omega) \quad \text{VI.4.5}$$

Hier muß $\operatorname{tg} \delta$, der dielektrische Verlustfaktor die Meßgröße sein.

Aus Gleichung VI.4.5 folgt durch Auflösung:

$$\sigma(\omega) = 1/4\pi \omega \epsilon'(\omega) \operatorname{tg} \delta \quad \text{VI.4.6}$$

VII. Meßmethode, Auswertformeln und Bau der Apparatur

VII.1 Wahl einer Einkristallmethode und Orientierung der Kristalle zum elektrischen Wechselfeld

In der Natur kommen die meisten quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicate nicht in großen Einkristallen (8) vor. Deshalb mußten bisher fast alle spektroskopischen Untersuchungen an Pulverpräparaten durchgeführt werden. Üblicherweise versucht man, orientierte Filme aus kleinen Einkristallen, die dann einen großen Pseudo-Einkristall darstellen, durch Sedimentation (u. a. Methoden) zu erzeugen, oder man begnügt sich, wo für die Experimente größere Massen erforderlich sind, mit unorientierten Pulverpreßlingen.

Auch die dielektrischen Messungen von MAMY und CHAUSSIDON wurden an Pulverpreßlingen durchgeführt (48, 49, 50, 51). Diese stellen jedoch ein sehr inhomogenes Dielektrikum (Abb. 8a) mit vielen Hohlräumen und sonstigen Defekten dar. Die kleinen Einkristalle, aus denen sich der Preßling zusammensetzt, haben keine definierte Orientierung bezüglich des elektrischen Wechselfeldes. Obwohl die elektrischen Eigenschaften der quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicate aufgrund der Schichtstruktur anisotrop sein müssen, erhält man an Pulverpreßlingen nur Mittelwerte über die verschiedenen Raumrichtungen oder alle richtungsabhängigen Meßgrößen gleichzeitig. Dies erschwert die theoretische Deutung außerordentlich.

Obwohl mikroskopisch die Quellung der einzelnen Kristalle eines Pulverpreßlings eindimensional ist, erfolgt die Volumenzunahme makroskopisch immer in drei Dimensionen (g , g' und g''). Deshalb und da in den bisherigen Experimenten die Geometrie des gepreßten Dielektrikums immer in zwei Dimensionen festgehalten wurde, erfolgte zwangsläufig eine innere Umorientierung des Präparates während der Quellung nicht nur von Hydrationszustand zu Hydrationszustand, sondern auch bis zur Sättigung innerhalb einer Quellungsstufe. Die Zahl der Hohlräume und Defekte vergrößert sich. Das Dielektrikum wird insgesamt inhomogener. Im hydratierten Zustand gibt es drei Sorten Wasser, die schwierig zu unterscheiden sind:

- 1) Innerkristallines "Wasser"
- 2) Oberflächenwasser an der äußeren Silicatoberfläche und an den Prismenflächen
- 3) Wasser in Hohlräumen

Dadurch ergibt sich ein starker Teilchengrößeneinfluß, der wiederum von der Herstellungsgeschichte des Pulverpreßlings abhängt und eine Hysteresis der dielektrischen Eigenschaften bei Quellung und Entquellung ergeben muß. Es kann daher nur in niedrigen Hydrationszuständen weit unter Sättigungsdampfdrucken gemessen werden (51).

Aufgrund der Nachteile der Pulvermethode wurde in dieser Arbeit erstmals eine Meßmethode für die dielektrischen Eigenschaften von großen Einkristallen von Vermikulit (und Batavit) ausgearbeitet. Sie erlaubt im Prinzip, die Komponenten der anisotropen elektrischen Meßgrößen in allen Raumrichtungen vollständig zu bestimmen. Für die vorliegenden Messungen wurde jedoch nur eine Richtung des elektrischen Feldvektors senkrecht zur Silicatoberfläche gewählt. Dies geschah zunächst aus rein praktischen Gründen, wonach sich herausstellte, daß dies die einzige Richtung ist, in der man bestimmte Eigenschaften des innerkristallinen Wassers separat erfassen kann:

- 1) Die Form und Größe der Einkristalle erlauben bei dieser Meßrichtung eine vernünftige Dimensionierung der Meßkapazität (siehe S. 81).
- 2) Die Präparation der Kristalle durch Spaltung parallel zu den Silicatschichten ist relativ einfach.
- 3) Die Quellung erfolgt parallel zum elektrischen Feld. Die Abstandsänderung des Meßkondensators konnte leicht berücksichtigt werden.
- 4) Die verschiedenen Hydrationszustände sind direkt vergleichbar, d.h. da das elektrische Feld senkrecht zu den inner-

a.) Montmorillonit - Pulverpreßling.



trocken



b.) Vermikulit - Einkristall



gequollen



 Silikatschicht
 Zwischenschicht
 Wasser

Abbildung 8 Montmorillonit-Pulverpreßling und Vermikulit-Einkristall. Schematische Darstellung der Hohlräume und Defekte

- a) trockener und gequollener Montmorillonit-Pulverpreßling. Die in der Zeichnung des gequollenen Preßlings sichtbare Verschiebung der Silicatschichten in der ab-Ebene muß nicht erfolgen.
- b) trockener und gequollener Vermikuliteinkristall mit geringer Zahl von Hohlräumen und Defekten

kristallinen Wasserschichten steht, verbleiben diese immer bis zur höchsten Hydrationsstufe innerhalb des Meßkondensators (siehe S. 85).

- 5) Aus Gründen der Separation der im Zwischenschichtraum ablaufenden dynamischen Prozesse (siehe S. 44).

Es wurden nur solche Kristalle ausgewählt, die ein nahezu homogenes Dielektrikum darstellten mit minimaler Zahl von Rissen und Texturen, soweit dies äußerlich erkennbar war (Abb. 8b). Eindimensionale mikroskopische innerkristalline Quellung ist daher identisch mit der makroskopischen Quellung (g). Es erfolgt keine Umorientierung bezüglich des elektrischen Feldes. Geometrieänderungen bei der Quellung sind einfach kontrollierbar. Quellung und Entquellung bleiben reproduzierbar, das Dielektrikum bleibt homogen. Äußeres Wasser ist gegenüber dem innerkristallinen vernachlässigbar, da die Summe aus der Wasseraufnahmekapazität der äußeren Oberflächen und der Hohlräume gegenüber der der inneren Oberflächen vernachlässigbar gering ist. Dadurch konnte bis zu Sättigungsdampfdrücken gemessen werden und die Meßwerte für verschiedene Hydrationszustände direkt verglichen werden (64).

VII.2 Prinzipielle Meßanordnung

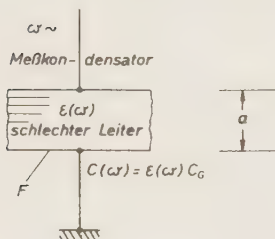
Im folgenden ist im Prinzip die Meßanordnung skizziert, wie sie den vorangegangenen Überlegungen genügt. Die Beziehung für $\epsilon(\omega)$ läßt sich daraus formal (auf besonders anschauliche Weise) genauso herleiten; sie ist hier jedoch durch die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes eingeschränkt (Abb. 9). Man bringt den schlechten Leiter, also z.B. einen Einkristall eines quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicates, zwischen die Elektroden eines Meßkondensators (Abb. 9a) der Vakuumkapazität

$$C_G = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{F}{a}$$

VII.2.1

ein und legt ein monochromatisches, sinusförmiges elektrisches Wechselfeld der Frequenz $\nu = \omega/2\pi(a)$ an. Ein Ersatzschalt-

a.) Reales Schaltbild



b.) Ersatzschaltbild

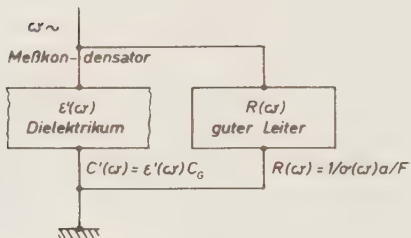
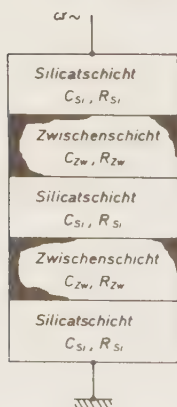


Abbildung 9 Prinzipielle Meßanordnung

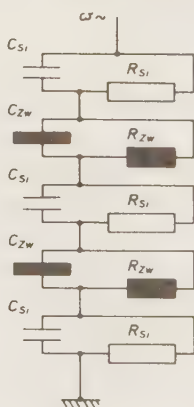
a) Reales Schaltbild

b) Ersatzschaltbild

a.) Reales Schaltbild
(detailliert)



b.) Ersatzschaltbild
(detailliert)



c.) Ersatzschaltbild
(schematisch)

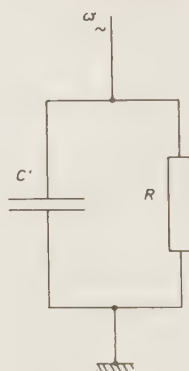


Abbildung 10 Zur Demonstration des Einflusses des Zwischen-schichttraumes auf die Meßwerte von $\epsilon'(\omega)$ und $\tan \delta$

a) Reales Schaltbild (detailliert)

b) Ersatzschaltbild (detailliert)

c) Ersatzschaltbild (schematisch)

bild (Abb. 9b) aus zwei Schaltelementen ist rechts gezeichnet. Es besteht aus einem Kondensator der Vakuumkapazität C_G , in den ein ideales Dielektrikum mit $\epsilon'(\omega)$ eingebracht sei, das als Anteil des reinen Dielektrikums am schlechten Leiter wirken soll. Ein formaler Parallelwiderstand $R(\omega)$ gleicher Geometrie wirkt als Anteil des guten Leiters am schlechten Leiter.

Dann folgt aus dem Ohm'schen Gesetz für Wechselstrom:

$$i\omega C'(\omega) - 1/R(\omega) = i\omega C(\omega)$$

$$i\omega \epsilon'(\omega)/4\pi - \sigma(\omega) = i\omega \epsilon(\omega)/4\pi$$

Daraus folgt wieder:

$$\epsilon(\omega) = i 4\pi \sigma(\omega)/\omega + \epsilon'(\omega) \quad \text{VI.4.4}$$

Hieraus ergibt sich $\tan \delta$ wie in VI.4.5. Hier bedeutet jedoch δ der Phasenwinkel, um den die Spannung am Meßkondensator dem Strom nacheilt. Hieraus ergibt sich mit dem Maßsystemfaktor ϵ_0 anstelle von $1/4\pi$ die folgende Auswertformel für die Hochfrequenzleitfähigkeit:

$$\sigma(\omega) = \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon' \cdot \tan \delta \quad [S \cdot cm^{-1}] \quad \text{VII.2.2}$$

VII.3 Beitrag von Silicatschicht und Zwischenschichtraum

In Abb. 10 entspricht Bild a) dem Bild a) von Abb. 9. Es ist detaillierter gezeichnet unter Einführung von C_{Si} und Eigenwiderstand R_{Si} der praktisch nichtleitenden Silicatschicht und der entsprechenden Größen C_{Zw} und R_{Zw} für den hydratierten Schichtzwischenraum. Daraus ergibt sich das detaillierte Ersatzschaltbild wie unter b) gezeichnet. Dafür gilt wiederum das Ersatzschaltbild ohne überflüssige Schaltelemente in Bild c); es ist das gleiche wie in Bild b) von Abb. 9.

Da die Dielektrizitätskonstante von Wasser bzw. Eis größer ist als die von Glimmer, kann man für die einzelnen Quellungsstufen annehmen:

$$R_{Si} > R_{Zw} \quad \text{und} \quad C_{Zw} > C_{Si}$$

Dann kann man allgemein (29) zeigen, daß für Frequenzen $> 100 \text{ Hz}$ gilt:

$$R \sim R_{Zw} \quad \text{und} \quad C' = f(C_{Si}, C_{Zw})$$

Dies bedeutet, daß die nach VII.2.2 bestimmte Hochfrequenz-leitfähigkeit im wesentlichen der Leitfähigkeit des hydratierten Zwischenschichtraumes in den einzelnen Quellungsstufen (s) proportional ist.

Nennt man nun die gemessene Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{abs}$, so ist diese nach den Auswertformeln (siehe S. 79)

$$\sigma_s(\omega)_{abs} \sim 1/C_G \sim a$$

proportional der Dicke des Gesamtkristalls in der jeweiligen Quellungsstufe. Um die Leitfähigkeiten der einzelnen Quellungsstufen von der äußeren Geometrie unabhängig und von Stufe zu Stufe eines bestimmten Einkristalls vergleichbar zu machen, muß man eine von a unabhängige relative Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{rel}$ des hydratisierten Zwischenschichtraumes folgendermaßen definieren:

$$\sigma_s(\omega)_{rel} \sim 1/C_{Go,01} \sim 0,01 \text{ cm},$$

d.h. proportional dem Elektrodenabstand des leeren Meßkondensators bei der Eichung (siehe S. 86). Dieser wurde gewählt, weil er einen mittleren Wert über alle C_G darstellt. Anschaulich fordert diese Definition ganz einfach, daß für Vergleiche der Leitfähigkeiten der Zwischenschichträume eines bestimmten Kristalls in den einzelnen Quellungsstufen immer Werte herangezogen werden müssen, die an der gleichen Zahl von Schichten gemessen wurden.

VII.4 Ansätze zur Deutung der Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma(\omega)$ und $\sigma(\omega, T)$, Bestimmung einer Aktivierungsenergie A

In der allgemeinen Herleitung ist die Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma(\omega)$ eine rein formale Größe, die bis auf ihre Beziehung zu $\epsilon''(\omega)$ keine weitere physikalische Bedeutung hat. In der vorn gebrachten prinzipiellen Meßanordnung erhält $\sigma(\omega)$ zwar einen Inhalt über das spezielle ϵ' und $\tan \delta$ des mit dem Kristall gefüllten Meßkondensators, aber solange kein sinnvoller atomistischer oder molekularer Leitfähigkeitsmechanismus diskutiert werden kann, sind diese Meßgrößen wertlos. Da die hydratisierte Zwischenschicht in den einzelnen Quellungsstufen den wesentlichen Beitrag zu $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ liefert, soll dafür ein allgemeiner Leitfähigkeitsmechanismus formuliert werden. Ähnliche Mechanismen gelten in Festkörpern, z.B. für die Protonenleitfähigkeit in Eis (16), für die Diffusion von Ionen in Ionenkristallen, von Schottky- und Frenkel-Defekten und für die Diffusion von Orientierungsdefekten in Eis. Ein solcher Mechanismus kann aber auch in Flüssigkeiten ablaufen.

a) T = const, Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$

Sei n_s = Zahl der Ladungsträger, die am Mechanismus teilnehmen.

Dieses n_s wird sich als die Zahl der Protonen ergeben, die in einen L-Defekt "springen" können (siehe S. 145).

- z = Ladung des Teilchens oder des Defektes, das einen Platzwechsel vollzieht
- b = deren Beweglichkeit

Ein allgemeiner Ansatz für die Leitfähigkeit bei Wanderung von Ladungsträgern im elektrischen Feld lautet

$$\sigma_s = n_s \cdot b \cdot e^2 \cdot z^2 \quad \text{VII.4.1}$$

Hierin ist jedoch noch nicht der Einfluß des elektrischen Wechselfeldes der Frequenz ω berücksichtigt.

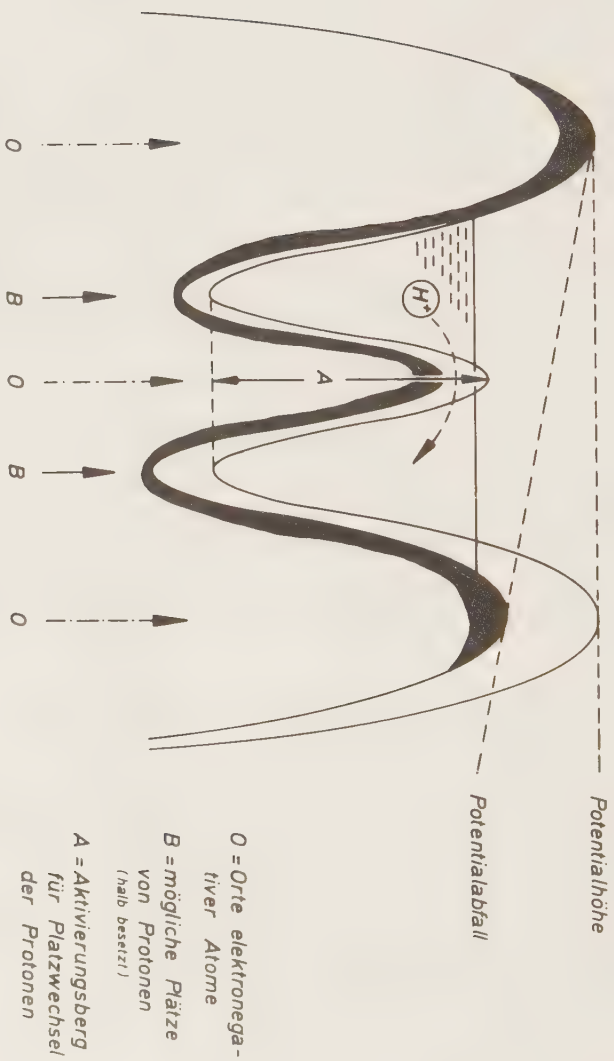


Abbildung 11 Absenkung eines Aktivierungsberges durch ein elektrisches Feld im Festkörper.
Platzwechsel eines Protons

Wie in Abb. 5 für Verschiebungspolarisation gezeigt, verursacht das elektrische Wechselfeld einen mit ω wechselnden Potentialabfall im Innern des schlecht leitenden Festkörpers. In Abb. 11 ist eine bestimmte Phase festgehalten. Es gebe einen z.B. mit einem Proton besetzten Platz zwischen zwei elektronegativen Atomen und einem zweiten unbesetzten. Der Potentialabfall baut den Aktivierungsberg A so weit ab, daß ein Platzwechsel möglich wird, der durch kT allein nicht erfolgen könnte. Dies ist die äquivalente Aussage zu einer viel häufiger formulierten: der Ladungsträger bekommt im elektrischen Feld eine zusätzliche Energie, die es ihm ermöglicht, den Aktivierungsberg zu überspringen. Aber auch Tunneleffekte müssen diskutiert werden.

Sei $f(\omega)$ = der formale Ausdruck für die Frequenzabhängigkeit von σ_s . Sie sei für die gleiche Art des Mechanismus gleich und nicht von der Zahl der Ladungsträger abhängig.

Dann gilt

$$\sigma_s(\omega)_{\text{rel}} = n_s \cdot b \cdot e^2 \cdot z^2 \cdot f(\omega) \quad \text{VII.4.2}$$

Diese Gleichung hat besondere Bedeutung, wenn sich experimentell ergibt, daß $f(\omega)$ für alle Quellungsstufen gleich ist, d.h. unabhängig von s ist. Dann enthält die Kurvenschar $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ für alle Quellungsstufen eines Kristalls ähnliche Funktionen von ω .

Bei den Messungen ergibt sich sogar $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}} \sim \nu^\alpha$, $\alpha = \text{const}$, also parallele Geraden im doppelt logarithmischen Maßstab.

Daraus folgt z.B. für das Verhältnis der Leitfähigkeiten der 1ten und 0ten Quellungsstufe:

$$\sigma_{1\text{rel}} / \sigma_{0\text{rel}} = n_1 / n_0 = m_1 \quad \text{VII.4.3}$$

m heiße m-Wert. Die Leitfähigkeitswerte geben direkt das

Verhältnis der "Ladungsträger" in den einzelnen Quellungsstufen wieder.

b) $T \neq \text{const}$, Bestimmung einer Aktivierungsenergie A

Da das elektrische Feld ins Innere eines schlechten Leiters dringt, hängt die Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma(\omega)$ vom thermodynamischen Zustand ab. Dann kann man für eine bestimmte Quellungsstufe ansetzen (33):

$$\sigma(\omega, T) = f(\omega, T) \cdot \sigma_0 \cdot e^{-A/kT} \quad \text{VII.4.4}$$

$$\sigma_0 = \text{Konstante}$$

Hier ist T die eigentliche Variable. A soll frequenz- und temperaturunabhängig sein.

Es ist jedoch nicht möglich, wie üblich durch Messungen bei einer Frequenz ω aus den Anstiegen von $\ln \sigma$ gegen $1/T$ die Aktivierungsenergie zu bestimmen, da genauen Messungen innerhalb einer Quellungsstufe große experimentelle Schwierigkeiten entgegenstehen.

Spezielle Bestimmungsmethode für A

Man kann für VII.4.2 schreiben:

$$\sigma(\omega, T) = k'(T) f(\omega, T) \quad \text{VII.4.5}$$

$k'(T)$ ist dann aus dem Experiment bestimmbar.

Also gilt für $T_1 < T_2$ folgendes Gleichungssystem:

$$\sigma(\omega, T_1) = k'(T_1) f(\omega, T_1)$$

experimentell aus VII.4.5

$$\sigma(\omega, T_2) = k'(T_2) f(\omega, T_2)$$

theoretisch aus VII.4.4

$$\sigma(\omega, T_1) = f(\omega, T_1) \sigma_0 e^{-A/kT_1}$$

$$\sigma(\omega, T_2) = f(\omega, T_2) \sigma_0 e^{-A/kT_2}$$

Daraus folgt:

$$k'(T_1)/k'(T_2) = e^{-A(T_2-T_1)/kT_1 \cdot T_2}$$

$$\longrightarrow A = -kT_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1) \cdot \ln k'(T_1)/k'(T_2)$$

Damit ergibt sich folgende Auswertformel:

$$A = 2,3 \cdot k \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k'(T_2)}{k'(T_1)} \quad \text{VII.4.6}$$

VII.5 Aufbau der Apparatur

Abb.12 zeigt ein Blockbild der verwendeten Apparatur. Ihr Kernstück ist eine Einkristall-Meßzelle (siehe Block Einkristall-Meßzelle). In ihr sitzt der temperierbare Meßtisch als geerdete Grundlektrode. Seine Temperatur wird gemessen und gesteuert (Blocks Temperaturmessung und Temperatursteuerung). Der Einkristall liegt flach auf dem Tisch und darauf die federbelastete Gegenelektrode. Sie bildet zusammen mit der Grundlektrode den Meßkondensator, der direkt an die Dekameter DK05 oder DK06 (Block DK05/DK06) zur Messung von $\tan \delta$ und ϵ' angeschlossen ist. Eine Dampfdruckapparatur (Block Dampfdruckapparatur), die sich in einem Flüssigkeitsthermostaten befindet, ist direkt mit der Meßzelle verbunden. In ihr können diskrete Wasserdampfpartialdrucke über H_2SO_4 eingestellt werden und in die Meßzelle gegeben werden. Zur Verhinderung von Wasserkondensation ist die Verbindungsleitung beheizt (Block Verbindungsheizung). Mittels eines Hochvakuumumpumpstandes (Block HV-Pumpstand) kann die Einkristall-Meßzelle evakuiert werden. Der Druck in der Zelle wird gemessen (Block Vakuummessung).

Die Einkristall-Meßzelle (Abb.13) (Höhe ca. 250 mm, Durchmesser ca. 110 mm) wurde unter Verwendung der Mantelteile

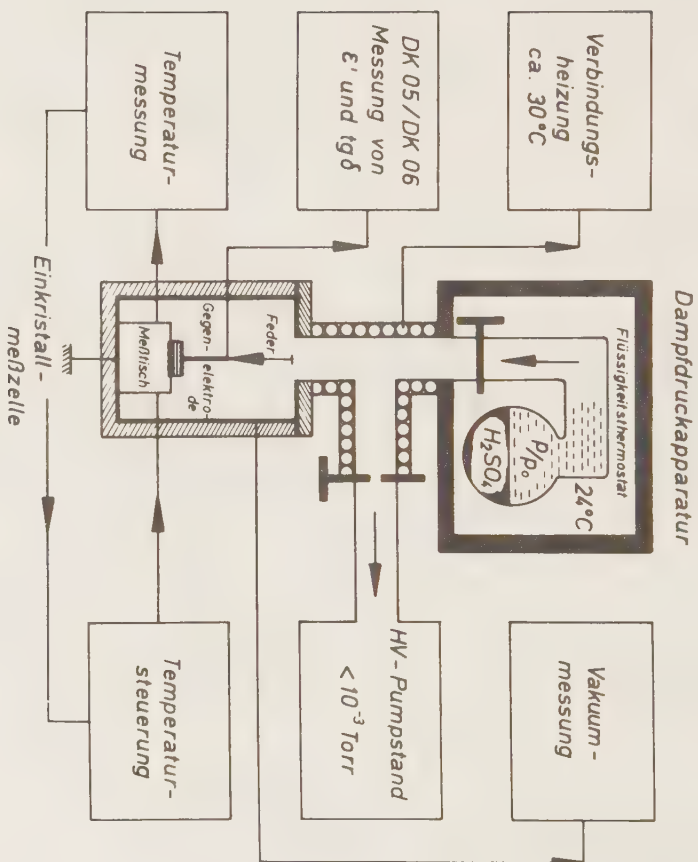
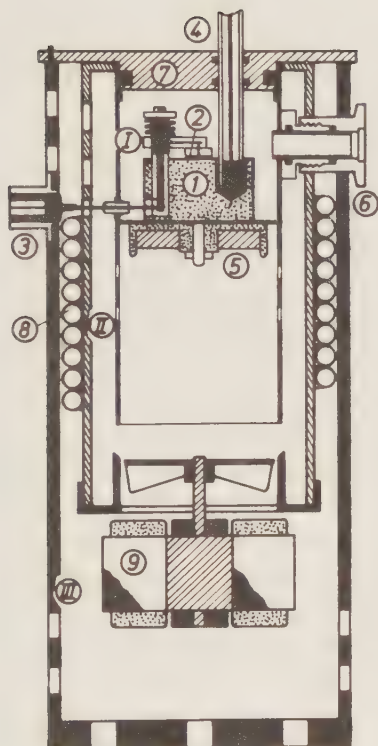


Abbildung 12 Blockbild der verwendeten Apparatur zur Messung von $\epsilon'(\omega)$ und $\text{tg}\delta$ an Einkristal-
len



- ① temperierter Meß-
tisch, Grundelektrode
- ② federbelastete, sil-
berbeschichtete Tef-
longegelektrode
- ③ Hochfrequenzzu-
führung
- ④ Kontaktthermometer
- ⑤ Heizplatte
- ⑥ Pumpflansch
- ⑦ Deckel
- ⑧ Wasserkühlung
- ⑨ Ventilator

I innere vakuumdichte Zelle

II äußerer Leitmantel

III Isolationsmantel

Abbildung 13 Schematische Darstellung der Ausrüstung der Einkristallmeßzelle

einer Folienmeßzelle MFO 18T¹⁾ gebaut. Die innere vakuumdichte Zelle wurde neu konstruiert. Im Prinzip besteht die Meßzelle aus drei zylindrischen Mänteln: aus einem von Lüftungslöchern durchbrochenen äußeren Isolationsmantel aus Kunststoff, aus einem äußeren Leitmantel, der die Wasserkühlung trägt und der außerdem als Luftleitblech für den Ventilator dient, sowie aus der inneren vakuumdichten, aus verchromten Messing bestehenden Zelle, die mit dem Deckel verschlossen ist. Der verchromte, mittels der Heizplatte von 25° C bis 95° C temperierbare Meßtisch ist gleichzeitig die geerdete Grundelektrode. Zu ihm werden vom Deckel her ein Quecksilberkontaktthermometer (um 90° gedreht gezeichnet) sowie ein Kontrollthermometer eingeführt. Die Einsatzlöcher der Thermometer im Meßtisch sind mit Silikonöl als Wärmekontaktor gefüllt. Der Meßtisch und die federbelastete, silberbeschichtete Teflongegelektrode bilden den Meßkondensator, in dem die Schichtsilicateinkristalle so liegen, daß der elektrische Feldvektor senkrecht zu den Silicateschichten orientiert ist. Die Gegenelektrode wird von einem Metallbolzen geführt und von einer Feder auf das Meßobjekt gedrückt. Der Bolzen sitzt mit seiner Verjüngung in einer Teflonisolationshülse im Meßtisch, wo ihn am unteren Ende die Hochfrequenzzuführung über eine vakuumdichte Keramikdurchführung erreicht. Seitlich ist ein Pumpflansch NW 10 angebracht, der gleichzeitig der Zuführung des Wasserdampfes dient. Für sämtliche Vakuumdichtungen wurden Perbunan-Dichtringe verwendet, die mit Hochvakuumfett gefettet wurden.

Die Temperatursteuerung des Meßtischs (Abb. 14) erfolgt über das in den Meßtisch eingebettete Quecksilberkontaktthermometer. Um Brummstörungen der Dekameter zu vermeiden, muß dessen Quecksilbersäule immer auf Erdpotential liegen. Die Ruhekontakte bei a_1 und a_2 des Relais (Rel A) halten die Heizplatte so lange über dem oberen Trafo (Tr(0)) eingeschaltet, bis mit wachsender Meßtischtemperatur das Kontaktthermometer schließt und die Umschaltung auf den unteren Trafo (Tr(u)) durch die Arbeitskontakte am Relais erfolgt. Oberer und unterer Trafo sind regelbare (von 0 V bis 240 V) Ringkerntrafos in Sparschaltung, die über einen Trenntrafo (Trtr) gespeist werden. Um

1) Fa. WTW, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, GmbH., Weilheim/Obb.

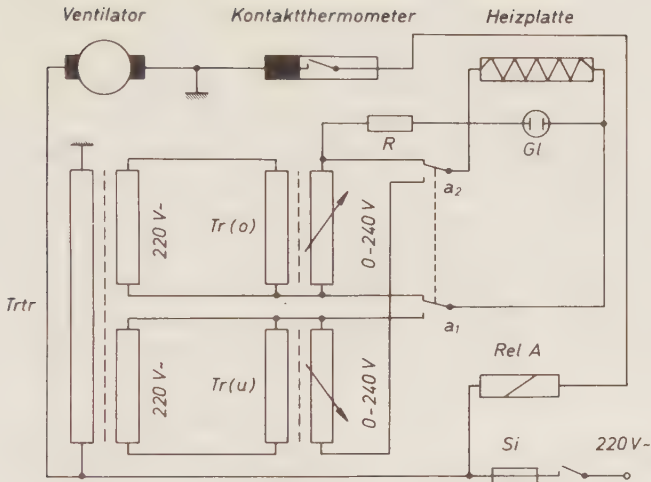


Abbildung 14 Schematische Darstellung von Temperaturmessung und -steuerung der Einkristallmeßzelle

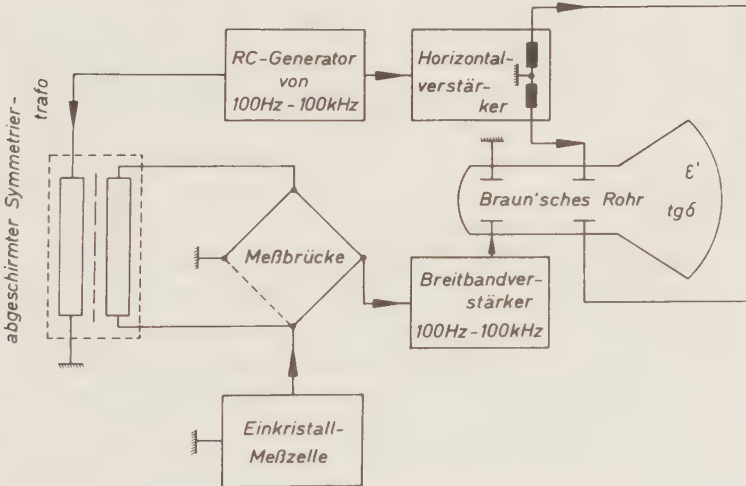


Abbildung 15 Blockschaltbild des NF-Dekameters DK05 (modifizierte Scheringbrücke) zur Messung von $\epsilon'(\omega)$ und $\text{tg } \delta$

eine gute Temperaturkonstanz zu erreichen, wurde die Heizspannung für den oberen Trafo bei jeder Meßtemperatur so eingeregelt, daß im Dauerbetrieb die Endtemperatur im Meßtisch höchstens 5°C über der Meßtemperatur lag, die des unteren Trafos wurde so eingeregelt, daß dann die Endtemperatur höchstens 5°C darunter lag. Bei Betrieb des oberen Trafo brennt die Glimmlampe (Gl) über den Vorwiderstand (R). Zur Verringerung der thermischen Trägheit der gesamten Einkristall-Meßzelle reichte bei niederen Meßtemperaturen die Kühlung durch die Luftumwälzung durch den Ventilator aus, bei den höheren war zusätzliche Wasserkühlung erforderlich. So konnte bei allen Meßtemperaturen eine absolute Temperaturkonstanz von weniger als $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ erreicht werden. Die Standardmessungen wurden bei 25°C durchgeführt.

Das NF-Dekameter DK05¹⁾ (Abb. 15) dient zur Messung der Dielektrizitäts"konstanten" ϵ' und des dielektrischen Verlustfaktors $\text{tg}\delta$ im Frequenzbereich von 100 Hz bis 100 kHz und im Kapazitätsbereich von 0 bis 400 pF. Es besteht aus einer Kapazitätsmeßbrücke, einem RC-Generator und einem Oszillografen als Nullindikator für ϵ' und $\text{tg}\delta$. Die verwendete modifizierte Scheringbrücke ist im Punkt "Null" geerdet, so daß auch das Meßobjekt einseitig auf Erdpotential liegt. Sie wird durch einen dreifach abgeschirmten Symmetrietransformator eingespeist. Damit wird eine weitgehende Unabhängigkeit der Potentiale der Brückenpunkte 1 und 3 von der Primärseite erreicht. Der Abgleich ist erreicht, wenn auf dem Braun'schen Rohr ein waagrechtlicher Strich erscheint. Die Brücke arbeitet nach dem Prinzip der Substitution, d.h. was der Brücke nach erfolgtem Vorabgleich durch die Einkristall-Meßzelle an Kapazität und Verlust zugefügt wird, muß durch Entfernen einer gleich großen Kapazität im Meßzweig und durch Hinzufügen eines Phasenwinkels im gegenüberliegenden Zweig substituiert werden. Aus dieser spezifischen Schaltung ergeben sich die im folgenden dargestellten Meßgrößen und Auswertformeln:

1) und DK06, Fa. WTW, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH., Weilheim/Obb.

a) Bestimmung der Dielektrizitäts"konstanten" ϵ'

Eichung: mit leerer Einkristall-Meßzelle, Ablesung von S_Z Skt, dem Betrag der Substitutionskapazität in Skalenteilen.

Messung: mit Probe in der Einkristall-Meßzelle, Ablesung von S_M Skt.

Dann bestimmt man aus der Steigung der Substitutionskapazität an Hand der geräteeigenen Eichgeraden:

$$C = 0,0214 \cdot S \quad [pF]$$

Damit ergibt sich aus $S_Z \rightarrow C_Z \quad [pF]$

und aus $S_M \rightarrow C_M \quad [pF]$

Da Parallelschaltung vorliegt, gilt für C_x' , die Kapazität der Probe:

$$C_x' = C_M - C_Z + 1,77$$

Somit ergibt sich ϵ' unter Verwendung von C_G , der geometrisch ermittelten Vakuumkapazität des Meßkondensators (genauerer siehe S. 88):

$$\epsilon' = C_x' / C_G$$

b) Bestimmung des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$

Eichung: mit leerer Einkristall-Meßzelle, Ablesung von $F_Z \times G_Z$, dem Maß für den im Meßzweig hinzugefügten Phasenwinkel.

Messung: mit Probe in der Einkristall-Meßzelle, Ablesung von $F_M \times G_M$.

Weiterhin sei ν die Meßfrequenz und S_N eine geräteeigene Konstante.

Für DK05 gilt unter Einbezug dieser Größen folgende Auswertformel:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta &= S_N / S_X \cdot \nu (F_M \cdot G_M - F_Z \cdot G_Z) \\ &= S_N / S_X \cdot \nu \cdot \Delta (F \times G) \quad , \text{ mit } S_X = S_M - S_Z \end{aligned}$$

sofern $\nu \cdot F_M \times G_M < 3 \cdot 10^{-2}$.

Es sind nur Messungen bis zu einem Verlustfaktor $\operatorname{tg} \delta = 1$ möglich.

Das Multi-Dekameter DK06 (Abb 16) dient zur Messung der Dielektrizitäts"konstanten" ϵ' und des dielektrischen Verlustfaktors $\operatorname{tg} \delta$ im Frequenzbereich von 0,1 - 12 MHz und im Kapazitätsbereich von 0 bis 400 pF.

Bei der Messung von ϵ' wird nach dem Überlagerungsverfahren gearbeitet. Zwei Meßgeneratoren werden in einem Mischteil mit regelbarer Verstärkung zur Überlagerung gebracht und die Schwebungen (Lissajou'sche Figuren) auf dem Schirm einer Kathodenstrahlröhre sichtbar gemacht. Die Basis der Kathodenstrahlröhre ist gleich der Netzfrequenz. Die Einkristall-Meßzelle ist dem Schwingkreis des einen Senders parallel geschaltet. Ändert sich die Kapazität des Meßobjekts, so wird der Sender gegenüber dem anderen verstimmt. Diese Verstimmung wird durch Veränderung des Meßkondensators wieder ausgeglichen. Daraus ergeben sich folgende spezifische Meßgrößen und Auswertformeln:

a) Bestimmung der Dielektrizitäts"konstanten"

Eichung: mit leerer Einkristall-Meßzelle, Ablesung von S_Z
Skt, dem Betrag der Meßkapazität in Skalenteilen.

Messung: mit Probe in der Einkristall-Meßzelle, Ablesung
von S_M Skt.

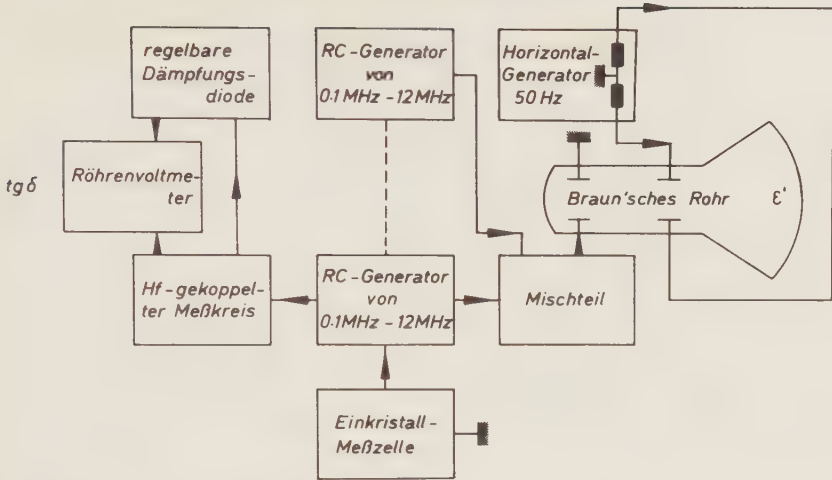


Abbildung 16 Blockschatbild des Multi-Dekameters DK06 zur Messung von $\epsilon'(\omega)$ und $\text{tg}\delta$

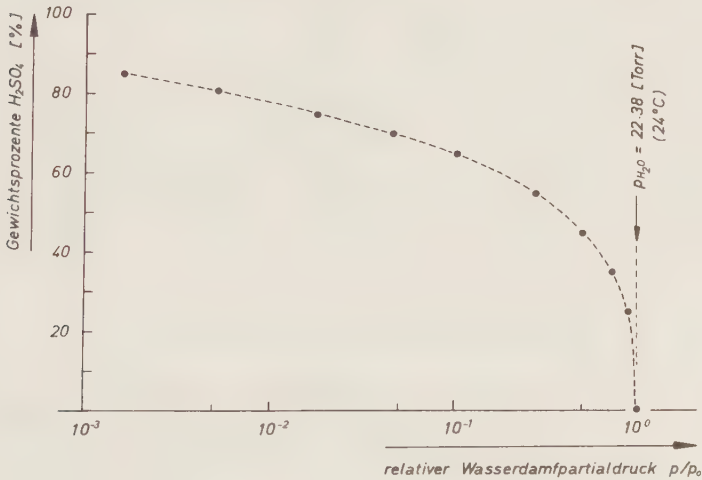


Abbildung 17 Relative Wasserdampfpartialdrucke über verschiedenen H_2SO_4 -Konzentrationen bei 24°C

Dann bestimmt man aus der Steigung der Substitutionskapazität an Hand der geräteeigenen Eichgeraden:

$$C = 0,011 \cdot S \quad [pF]$$

$$\begin{array}{l} \text{Damit ergibt sich aus } S_Z \rightarrow C_Z \quad [pF] \\ \text{und aus } S_M \rightarrow C_M \quad [pF] \end{array}$$

und daraus folgt wie bei DK05:

$$C_X' = C_M - C_Z + 1,77$$

und

$$\epsilon' = C_X' / C_G$$

Bei der Messung des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$ arbeitet man nach einer Differenz-Substitutionsmethode. Hierzu wird von dem frequenzbestimmenden Sender über einen Kopplungskondensator die Hochfrequenz auf einen Meßkreis gegeben. Diesem ist eine Dämpfungsdiode mit regelbarem Kathodenwiderstand parallel geschaltet. Die am Meßkreis auftretende Resonanzspannung wird mit einem Röhrenvoltmeter derart gemessen, daß, da dieses in Ω geeicht ist, genau die Verluste der Probe in Ω als Differenzanzeige zwischen Widerstand der Zelle mit Probe und Widerstand der Zelle ohne Probe im Resonanzfall, wo dieser Widerstand gleich dem Kathodenwiderstand der Dämpfungsdiode ist, angezeigt. Daraus ergeben sich folgende spezifische Meßgrößen und Auswertformeln:

b) Bestimmung des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$

Eichung: mit leerer Einkristall-Meßzelle, Ablesung von R_Z , dem Kathodenwiderstand der Dämpfungsdiode im Resonanzfall in Ohm.

Messung: mit Probe in der Einkristall-Meßzelle, Ablesung von R_M .

Da R_Z und R_M parallel geschaltet sind, gilt für R_x' , den Widerstand der Probe

$$R_x' = \frac{R_Z \cdot R_M}{R_Z - R_M} \quad [M\Omega]$$

Für DK06 gilt dann folgende Auswertformel:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{2\pi \nu C_x R_x'}$$

mit $C_x = C_M - C_Z$, wobei ν die Meßfrequenz in MHz ist.

Messungen bei größeren Dämpfungen mit $\operatorname{tg} \delta > 0,1$ dürfen nur bei Frequenzen erfolgen, die die Kreisgüte des Meßkreises nicht 15 überschreiten lassen. Dies bedeutet, daß der Widerstand nicht kleiner als $3 \text{ k}\Omega$ werden darf.

Die Dampfdruckapparatur besteht aus einem mit verschiedenen konzentrierten H_2SO_4 -Lösungen zu füllenden Glaskolben, der in einen Flüssigkeitsthermostaten bei 24°C getaucht ist. Tab. 3

H_2SO_4 Gew. %	p (Torr)	p/p ₀
0	p ₀ = 22,38	1
25	18,10	7,5 · 10 ⁻¹
35	15,17	6,8 · 10 ⁻¹
45	9,91	4,4 · 10 ⁻¹
55	5,65	2,6 · 10 ⁻¹
65	2,14	9,6 · 10 ⁻²
70	0,97	4,4 · 10 ⁻²
75	0,38	1,7 · 10 ⁻²
80	0,12	5,4 · 10 ⁻³
85	0,036	1,6 · 10 ⁻³

Tabelle 3 Wasserdampfpartialdrucke über H_2SO_4 verschiedener Gewichtsprozentage bei $T = 297,2^\circ \text{K}$ (24)

zeigt die verwendeten H_2SO_4 -Konzentrationen mit den zugehörigen absoluten (p) und relativen (p/p_0) Wasserdampfpartialdrucken. Diese Werte sind in Abb. 17 graphisch dargestellt. Die Dampfdrucke wurden so ausgewählt, daß im logarithmischen Maßstab gleichmäßige Schrittweiten von Dampfdruck zu Dampfdruck zur Verfügung standen.

Die relativen Wasserdampfpartialdrucke über den verschiedenen konzentrierten Schwefelsäure-Lösungen wurden nach der August'schen Dampfdruckformel berechnet. Diese Dampfdrucke konnten sich durch Öffnen des Verbindungshahns in der vorher evakuierten Einkristall-Meßzelle einstellen. Zur Vermeidung von Wasserkondensaten wurde die Temperatur der Meßzelle bei den Standardmessungen um 1°C höher gehalten und die Verbindung auf etwa 30°C beheizt.

Der Hochvakuumpumpstand bestand aus Standardgeräten: einer zweistufigen Gasballastvorpumpe mit automatischem Belüftungsventil und einer Öldiffusionspumpe mit wassergekühlter Dampfsperre und Wasserschuttschalter. Die Druckmessung wurde mit einem Wärmeleitfähigkeitsvakuummeter vorgenommen. Zur Trocknung der Proben in der Einkristall-Meßzelle konnten ohne weiteres Drucke $< 10^{-3}$ Torr erreicht werden.

VII.6. Spezielle Meßkondensatorprobleme: wie Dimensionierung, Feldstärke, Durchschlagsfestigkeit, Streufeld, Änderung der geometrischen Vakuumkapazität mit der jeweiligen Kristalldicke sowie Eichung der Meßzelle und Elimination des Streufeldes

a) Dimensionierung des Meßkondensators

Als Grundlektrode diente der temperierbare Meßtisch selbst. Parallel darüber im Abstand a befand sich die federbelastete kreisförmige Gegenelektrode (Abb. 12, 13). Für einen solchen Plattenkondensator berechnet sich im praktischen Maßsystem die geometrische Vakuumkapazität (ohne Dielektrikum) nach Formel VII.2.1:

$$C_G = \epsilon_0 F/a$$

VII.6.1

mit F = Gegenelektrodenfläche

a = Elektrodenabstand, Plattenabstand, Proben- bzw.
Kristalldicke

Daraus ergibt sich:

$$C_G = 0,0696 d^2/a \quad [pF]$$

mit d = Gegenelektroden Durchmesser

d, a in cm

Grundsätzlich ist diese Kapazität am günstigsten dimensioniert, wenn a klein gegenüber F ist.

Die Elektrodenfläche war durch die Größe der verfügbaren Einkristalle begrenzt. So wurde für alle Messungen eine Gegenelektrode von $0,20 \text{ cm}^2$ Fläche mit einem Durchmesser von $0,504 \text{ cm}$ verwendet. Daraus ergibt sich:

$$C_G = 0,01768 /a \quad [pF]$$

Kontrollmessungen, die mit kleineren und größeren Gegenelektroden durchgeführt wurden, lieferten die gleichen Meßergebnisse in ϵ' und $\tan \delta$, d.h. in dieser Größenordnung von d spielt seine Variation keine Rolle. Ebenso ergaben sich nach Verschiebung der Kristalle um Elektrodenbreite oder nach Umdrehen der Kristalle dieselben Meßwerte.

Innerhalb präparativ gut herstellbarer Kristalldicken (siehe S. 96) war man in der Dimensionierung von a relativ frei. Hier wurde ein Kompromiß gesucht zwischen möglichst großem C_G und Unabhängigkeit der Meßwerte von der Kristalldicke. Letzteres bedeutet gleichzeitig Feldstärkenunabhängigkeit, Durchschlagsfestigkeit und Reduktion des Streufeldes am Rande des Meßkondensators. Daraus ergab sich ein günstiger Elektrodenabstand von $0,01 \text{ cm}$. Dieser wurde auch für

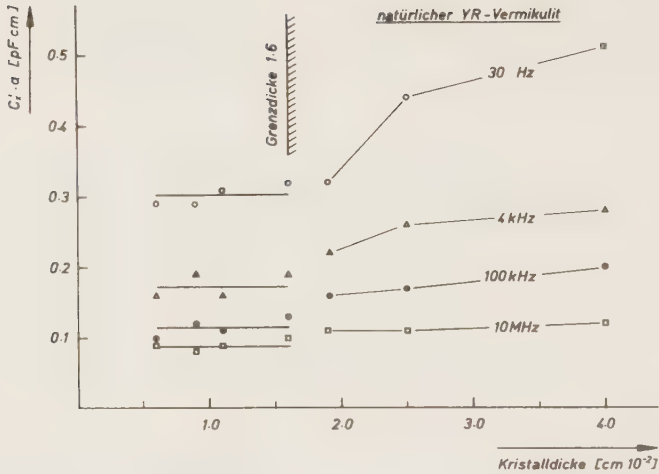


Abbildung 18 Festlegung der maximalen Kristalldicke an natürlichem YR-Vermikulit (Anh. I.1)

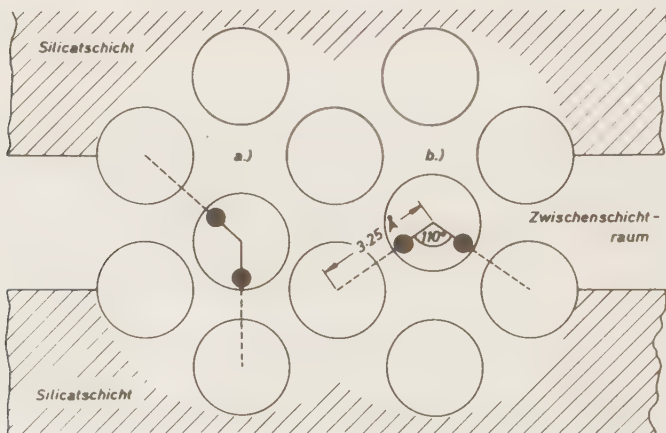


Abbildung 19 Zwei Lagen a) und b) der isolierten Wassermoleküle der Otten Quellungsstufe für einen Schichtabstand von 10,25 Å. Nur Lage b) erweist sich als realisierbar mit einem Winkel zwischen den Protonen von 110° und einer O-H...O Bindungslänge von 3,25 Å. Die Darstellung ist stark schematisiert.

alle Eichungen ohne Kristall verwendet. Daraus ergibt sich ein spezielles $C_{Go,01} = 1,77$ (pF). Dann ergeben sich bei $\epsilon' = 3$, dem kleinsten auftretenden Wert, am Meßkondensator 5,3 pF, was z.B. am Gerät DK05 eine Ablesung von 24,8 Skt erfordert. Dieser recht große Wert ist mit einem Ablesefehler von $\pm 0,2$ Skt, also mit weniger als $\pm 1\%$ Fehler behaftet.

Es ergibt sich eine Grenzdicke der Kristalle, oberhalb der keine Meßrichtigkeit mehr erzielt wird. Diese wurde experimentell ermittelt. Von einem einzigen lufttrockenen (2te Quellungsstufe) natürlichen YR-Vermikuliteinkristall von ursprünglich $a = 0,040$ cm wurden nacheinander Stücke bis herab zu 0,006 cm abgespalten und bei den Frequenzen 30 Hz, 4 kHz, 100 kHz und 10 MHz gemessen (Abb. 18). Auf die Ordinate ist $C_x' \cdot a$, ein Wert, der $\epsilon'(\omega)$ proportional ist, aufgetragen. Für gleiche Frequenzen sollte er für alle Kristalldicken konstant sein. Dies ist jedoch über 0,016 cm nicht mehr der Fall, besonders bei den niederen Frequenzen. Ähnliches Verhalten zeigten die mit anderen Zwischenschichtkationen belegten Kristalle.

b) Feldstärke, Durchschlagsfestigkeit

In der Isolationstechnik verwendete Glimmer besitzen eine Durchschlagsfestigkeit von 600 bis 200 kV/cm (63). Die Dekameter DK05 und DK07 liefern ca. 7 V an den Meßkondensator. Bei einem Elektrodenabstand von 0,01 cm ergibt sich daraus eine Feldstärke von 0,25 kV/cm. Die trockenen quellungsfähigen glimmerartigen Silicatschichten sind in ihrer Durchschlagsfestigkeit sicherlich den besten Isolationsglimmern gleichzusetzen. Inwiefern die hydratierten Kristalle diese hohe Feldstärke halten konnten und ob nicht Feldstärkeeffekte Meßergebnisse vortäuschen, mußte geprüft werden. Durch Vergleichsmessungen mit etwa auf ein Zehntel abgeschwächter Feldstärke wurde letzteres ausgeschlossen. Bis zu den höchsten Meßfrequenzen wurden richtige Meßergebnisse erzielt.

Tatsächlich war nicht die Durchschlagsfestigkeit der Kristalle selbst der kritische Punkt, sondern, da diese genau auf die Form der Gegenelektrode geschnitten wurden (siehe S. 96), die Strecke a vom Rand der Gegenelektrode bis zum Meßtisch. In Luft würde diese bei der Bauart des Plattenkondensators

$$E_a = 23,7 + 6,75 \cdot \sqrt{a} = 24,4 \text{ kV/cm}$$

halten (17). Doch bei den Quellungsversuchen befand sich der Meßkondensator in reiner Wasserdampfatosphäre (nach der Vakuumtrocknung) bis zu 22,38 Torr bei 25° C. Hierin ist die Durchschlagsfestigkeit auf ca. 1 kV/cm reduziert, also auf die Größenordnung der angelegten Feldstärke.

Trotzdem gab es während der Messungen keinerlei Störungen durch Überschlüge, die sich in Unruhe der Nullanzeige der Scheringbrücke oder im totalen Feldzusammenbruch gezeigt hätten.

c) Streufeld

Um das Streufeld am Rande des Meßkondensators von vornherein herabzusetzen, war die Gegenelektrode nicht massiv aus Metall gearbeitet, sondern bestand aus Teflon, das an der Kristallauflagefläche mit Silber beschichtet wurde. Dieses Streufeld kann man wie eine zu C_G additive Vakuumkapazität C_G' behandeln (27). Sie berechnet sich nach folgender Formel:

$$C_G' = -0,037 \, d \pi + 0,04 \, d \pi \log d \pi / a \quad \text{VII.6.2}$$

[pF]

mit d , a in cm.

Hieraus berechnet sich für den verwendeten Meßkondensator:

$$C_{Go,01}' = 0,1 \text{ [pF]}$$

Dies sind immerhin etwa 5,5% des Absolutwertes von $C_{Go,01}$. Deshalb wurde eine Eichmethode gewählt (siehe S. 86), die diesen Fehler weitgehend subtrahiert.

d) Änderung der geometrischen Vakuumkapazität mit der jeweiligen Kristalldicke

Zunächst wurde bewiesen, daß die makroskopischen Dickenänderungen der Kristalle zu den verschiedenen Hydrationszuständen genau den d-Wertänderungen entsprechen. Dazu wurden die Dicken der Kristalle jeweils mit der Mikrometerschraube nachgemessen.

Die ausgewählten, mit verschiedenen zweiwertigen Zwischenschichtkationen belegten Einkristalle wurden mit der Rasierklinge im lufttrockenen Zustand bei Zimmertemperatur auf reichlich 0,01 cm planparallel gespalten und in einer Spezialhalterung mit α -Al₂O₃-Papier nachgeschliffen. Röntgenographische Kontrollen der d-Werte ergaben, daß sich dann die Kristalle in verschiedenen Hydrationszuständen befanden:

In der 2ten Quellungsstufe (Anh. II.1 und II.2):

Mg-Vermikulit, d = 14,41 [Å]

Ca-Vermikulit, d = 14,73 [Å]

und in der 1ten Quellungsstufe (Anh. II.7):

Sr-Vermikulit, d = 11,75 [Å]

Sr-Batavit, d = 11,69 [Å]

Der letzte Wert für Sr-Batavit wurde geschätzt. Es ist der Mittelwert über einem Großteil der bisher bekannten glimmerartigen quellungsfähigen Schichtsilicate in der 1ten Quellungsstufe (24).

In der 0ten Quellungsstufe (Anh. II.8):

Ba-Vermikulit, d = 10,25 [Å]

Da die federbelastete Gegenelektrode des Meßkondensators ausweichen und in einer Richtung senkrecht zu den Silicat-

schichten nachrücken konnte, stellte sich immer das richtige, dem jeweiligen Hydrationszustand entsprechende a ein. Da glimmerartige Schichtsilicate (vermutlich) nicht piezoelektrisch sind, sollte die Stärke des Federdruckes keinen Einfluß auf die Meßrichtigkeit haben. Tatsächlich ergab sich kein meßbarer Effekt, wenn die Federkraft zwischen 50 und 500 Pond variiert wurde. Für die Messungen wurden schließlich ca. 50 Pond Federbelastung verwendet.

Gemäß der Ausgangsdicke und der automatischen Variation von a mußten für die Auswertung verschiedene geometrische Vakuumpkapazitäten C_G für die verschiedenen Hydrationszustände eingesetzt werden. Diese sind in Tab. 4 angegeben.

e) Eichung der Meßzelle, Elimination des Streufeldes

Für alle Eichungen der leeren Meßzelle wurde die Gegenelektrode auf einen Abstand von $a = 0,01$ cm vom Meßtisch blockiert. Daraus ergab sich für alle Eichungen als geometrische Vakuumpkapazität $C_{Go,01}$ (siehe S. 81). Insgesamt gilt für die Kapazität C_Z der leeren Zelle:

$$C_Z = C_{Go,01} + C'_{Go,01} - C_S \quad \text{VII.6.3}$$

(C_S = Schaltkapazität)

Die Schaltkapazität ist die Kapazität der Meßzelle mit Zuleitungen aber ohne geometrische Vakuumpkapazität und deren Streufeld bzw. ohne Probe plus die dazugehörige geometrische Vakuumpkapazität und deren Streufeld.

Für die Kapazität C_M der mit einer Probe gefüllten Zelle gibt es zwei Möglichkeiten:

$$1) \quad C_M = \epsilon' (C_G + C'_G) + C_S \quad \text{VII.6.4}$$

Diese Formel gilt, wenn der Kristall über die Ränder der Gegenelektrode übersteht. Das Dielektrikum ϵ' füllt auch die Streukapazität C'_G .

Mg-Vermikulit			Ca-Vermikulit		
d(Å)	a(cm)	C _G (pF)	d(Å)	a(cm)	C _G (pF)
14,41	0,010	1,77	14,73	0,010	1,77
11,69	0,00811	2,18	11,69	0,00793	2,23
10,25	0,00711	2,49	10,25	0,00696	2,54
9,8	0,0068	2,60	9,8	0,00665	2,66
Sr-Vermikulit			Sr-Batavit		
d(Å)	a(cm)	C _G (pF)	d(Å)	a(cm)	C _G (pF)
14,69	0,01257	1,41	14,51	0,01241	1,43
11,69	0,010	1,77	11,69	0,010	1,77
10,25	0,00876	2,02	10,25	0,00876	2,02
9,8	0,00839	2,11	9,8	0,00839	2,11
			Ba-Vermikulit		
			d(Å)	a(cm)	C _G (pF)
			14,50	0,01415	1,25
			11,69	0,0114	1,55
			10,25	0,010	1,77
			9,8	0,00957	1,85

Tabelle 4 Geometrische Vakuumkapazitäten C_G für die verschiedenen Schichtabstände (d-Werte siehe Anh. II.1 bis II.8)

$$2) \quad C_M = \epsilon' C_G + C_G' + C_S \quad \text{VII.6.5}$$

Dies gilt angenähert, wenn der Kristall genau mit dem Rand der Gegenelektrode anschließt.

Aus der Subtraktion von VII.6.3 und VII.6.4 respektive VII.6.5 ergibt sich dann:

$$1) \quad \epsilon' = (C_M + C_G' + C_S) / (C_G + C_G') \quad \text{VII.6.6}$$

Da gilt $C_x' \gg C_G$, folgt:

$$\varepsilon' = C_x' / (C_G + C_G')$$

Da hier C_G' immerhin 5,5% von C_G beträgt, würde hieraus ein zu kleines ε' resultieren.

$$2) \quad \varepsilon' = (C_x' + C_{G_{0,01}}' - C_G') / C_G \quad \text{VII.6.7}$$

Da gilt $C_{G_{0,01}}' \approx C_G'$ und außerdem $C_x' \gg C_G$ und $C_x' \gg C_{G_{0,01}}'$, folgt:

$$\varepsilon' = C_x' / C_G \quad \text{VII.6.8}$$

Demnach wurden die Kristalle in einer Spezialhalterung mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Papier genau auf die Größe der Gegenelektrode zu-
rechtgeschliffen. Somit konnte Formel VII.6.8 für die Aus-
wertung verwendet werden. Das Streufeld wird also weitge-
hend durch die Eichung subtrahiert.

VIII. Auswahl und Präparation der Kristalle

VIII.1 Austauschreaktion mit ausgewählten Einkristallen

Eine Synthese großer Einkristalle von quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten ist nicht möglich. Zum Zeitpunkt der Experimente standen nur natürliche Kristalle aus zwei verschiedenen Lagerstätten mit einem Plättchendurchmesser von mehr als 0,5 cm zur Verfügung. Insgesamt wurden fünf Einkristalle von Young-River(YR)-Vermikulit und ein Einkristall von Batavit aus Kropfmühl für die dielektrischen Messungen präpariert. Aus einer großen Menge von YR-Kristallen wurden gelblichklare, ungewölbte mit glatter ungestörter Oberfläche ausgewählt. Von Batavit war nur ein einziger sehr schöner, weißlich-durchsichtiger Kristall verfügbar. YR-Vermikulit hat eine Schichtladung ($x + y$) von 0,55 e_0 /FE (42) und Batavit eine solche von 0,67 e_0 /FE (67, 41).

Die natürlichen Minerale enthalten vorwiegend Mg-Zwischenschichtkationen. Diese wurden quantitativ gegen (Mg-), Ca-, Sr- und Bariumionen ausgetauscht. Dazu wurden die Kristalle auf die übliche Weise (70, 71) mit 1 n wässrigen Lösungen von Mg Cl₂, Ca Cl₂, Sr Cl₂ und Ba Cl₂ bei 65° C behandelt. Die Austauschlösung wurde ungefähr jeden vierten Tag erneuert. Nach 109 Tagen wurden die Kristalle mehrmals gründlich ausgewaschen, um den Gehalt an freiem Salz herabzusetzen. Diese Prozedur ist von äußerster Wichtigkeit, denn nur dann können sich klar abgegrenzte Hydrationszustände ausbilden. A. WEISS wies darauf hin, daß die Gleichheit der d-Werte an feuchter Luft und unter Wasser ein gutes Kriterium für die Salzfreiheit ist (74).

Tabelle 5 zeigt die röntgenographisch für die verschiedenen Quellungsstufen ermittelten d-Werte und die Wasserdampfpartialdruckintervalle, wie sie bei den dielektrischen Messungen festgestellt wurden.

Verbindung	2te Quellungsstufe		1te Stufe		0te Stufe	
	d-Werte, p/p_0 0,9 und unter Wasser	p/p_0 min	d-Werte (24)	p/p_0	d-Werte	p/p_0
Mg-Batavit	14,30 (67;46)	0,26	~11,69	$4,4 \cdot 10^{-2}$ bis $2,6 \cdot 10^{-1}$	10,3 (24) 10,1 (2) 10,3 (37)	$1,6 \cdot 10^{-3}$ bis $1,7 \cdot 10^{-2}$
Ca-Batavit	14,55 (67;41)	0,44	~11,69	$9,6 \cdot 10^{-2}$ bis $4,4 \cdot 10^{-1}$	10,1 (2) 10,3 (37)	$1,7 \cdot 10^{-2}$ bis $4,4 \cdot 10^{-2}$
Sr-Batavit	14,51	0,68	~11,69	$4,4 \cdot 10^{-1}$ bis $6,8 \cdot 10^{-1}$	10,2 (37)	$4,4 \cdot 10^{-2}$ bis $2,6 \cdot 10^{-1}$
Sr-Vermikulit	14,69	0,44	11,75	$2,6 \cdot 10^{-1}$ bis $4,4 \cdot 10^{-1}$	10,2 (37)	$4,4 \cdot 10^{-2}$ bis $9,6 \cdot 10^{-2}$
Ba-Batavit	14,64	0,68	~11,69	$2,6 \cdot 10^{-1}$ bis $6,8 \cdot 10^{-1}$	10,3 (2) 10,25	
Ba-Vermikulit	14,50	0,68	~11,69	$2,6 \cdot 10^{-1}$ bis $6,8 \cdot 10^{-1}$		

Tabelle 5 Schichtabstände (δ) in den verschiedenen Quellungsstufen und die zugehörigen Wasserdampfpartialdruckintervalle für die verwendeten Kristalle (d-Werte siehe Anh. II.1 bis II.8; p/p_0 siehe Anh. V.2 bis V.7)

VIII.2 Hydrationsstufen

Mit allen Proben wurden neben der dehydratierten, völlig getrockneten Form drei verschiedene Hydrationsstufen gefunden:

2te Quellungsstufe: Die 2te Quellungsstufe entspricht der Einlagerung einer dimolekularen Wasserschicht. Sie wurde bei äußeren, relativen Wasserdampfpartialdrücken nahe 1 und unter Wasser erreicht. Die d-Werte wurden röntgenographisch für jeden Kristall auf zwei Weisen ermittelt: eine Aufnahme wurde in der Dunkelkammer an feuchter Luft bei $p/p_0 \text{ H}_2\text{O} \gtrsim 0,9$ mit unverschlossenem Markröhrchen durchgeführt, eine zweite, nachdem in das Röhrchen ein Tropfen Wasser gegeben wurde. Die Aufnahmen waren jeweils identisch. Bemerkenswert ist der Gang der d-Werte über ein Maximum bei Ca-Vermikulit mit $14,73 \text{ \AA}$ trotz gleichen Wassergehaltes. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß der d-Wert-bestimmende Koordinationspolyeder des Hydratwassers der Zwischenschichtkationen (siehe S. 27) sich charakteristisch mit der Kationengröße und der Hydrationsenthalpie verändert.

1te Quellungsstufe: Die 1te Quellungsstufe entspricht einer dicht gepackten monomolekularen Wasserschicht. Sie wird bei relativen Wasserdampfpartialdrücken erreicht, die deutlich von der Natur des Zwischenschichtkations abhängen (24): bei Mg-Vermikulit genügt ein Wasserdampfpartialdruck von $4,4 \cdot 10^{-2}$ zum Aufbau der Monoschicht, bei Ba-Vermikulit ist mit $2,6 \cdot 10^{-1}$ ein um eine Zehnerpotenz erhöhter Wasserdampfpartialdruck erforderlich. Die zugehörigen d-Werte wurden nur für die Sr-Verbindung im abgeschlossenen Markröhrchen gemessen (siehe S. 85). Im Mittel liegt der d-Wert für die monomolekulare Wasserschicht bei $ca. 11,7 \pm 0,5 \text{ \AA}$. Dieser Wert wurde aus verschiedenen Literaturangaben für Vermikulite ermittelt (24). Er wurde auch für die Korrekturen der geometrischen Vakuumkapazität verwendet.

0te Quellungsstufe: Die 0te Quellungsstufe existiert im Bereich von sehr niedrigen relativen Wasserdampfpartialdrücken, die ebenfalls von der Art des Zwischenschichtkations abhängen. Für Mg^{2+} liegt dieser Bereich innerhalb einer Zehnerpotenz, nämlich

zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-2}$. Bei Ca^{2+} als Zwischenschichtkation beginnt die Ote Quellungsstufe erst bei einem relativen Wasserdampfpartialdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ und bei Sr^{2+} erst bei $4 \cdot 10^{-2}$. Für Ba^{2+} konnte sie nicht von der 1ten Quellungsstufe getrennt werden, da hier die Hydratation überhaupt erst bei $2,6 \cdot 10^{-1}$ einsetzt und die Quellungsstufen dampfdruckmäßig sehr dicht aufeinander folgen. Der d-Wert für die Bariumverbindung konnte jedoch im abgeschmolzenen Markröhrchen zu $10,25 \text{ \AA}$ bestimmt werden (siehe S. 85). Die übrigen d-Werte für die Ote Quellungsstufe mußten aus der Literatur (68, 39) genommen werden (für Südafrika Vermikulit, Beidellit) (24, 2, 37). Sie liegen zwischen $10,1 \text{ \AA}$ und $10,3 \text{ \AA}$ bei einem Mittelwert von etwa $10,25 \text{ \AA}$ (vergl. Tab. 5).

Die Werte von BARSHAD (2) wurden an bei 250° C getrocknetem Südafrika-Vermikulit gemessen. Bei dieser Temperatur werden die strukturellen OH-Gruppen in den Silicatschichten noch nicht abgebaut (61). Da nach den in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen eine erhöhte Temperatur allein zur völligen Dehydratation nicht ausreicht - es sei denn, es wird über Wochen getrocknet (siehe S. 107) -, war in diesen Proben mit hoher Wahrscheinlichkeit noch das Wasser der Oten Quellungsstufe vorhanden.

Der Wert von HÄBICH (24) wurde an Mg-Südafrika-Vermikulit und an Beidellit I bei 130° C und über P_{4010} gemessen. Unter diesen Bedingungen kann man einen relativen Wasserdampfpartialdruck erzielen, der gerade eben zur vollständigen Dehydratation der Mg-Verbindung ausreicht; jedoch beim Abschmelzvorgang des Markröhrchens an Luft bildet sich sofort wieder die Ote Quellungsstufe. Die Werte von KITTRICK (37) wurden durch Erhitzen von Südafrika-Vermikulit gewonnen. Die d-Werte der Oten Quellungsstufe stellten sich bei Mg^{2+} als Zwischenschichtkation ab 150° C , bei Ca^{2+} ab 110° C und bei Sr^{2+} ab 90° C ein. Sie wurden jedoch vom Autor als die der völlig getrockneten Verbindung angesehen.

Schon an diesen wenigen Beispielen fällt auf, daß keinerlei eindeutige Methode für die Trocknung angewendet wurde und daß vor allem keine Kriterien für eine tatsächliche Wasserfreiheit angegeben werden.

Dafür, daß die oben angegebenen Schichtabstände nicht die d-Werte der völlig trockenen Verbindung sind und daß es eine Hydrationsstufe bei $10,25 \text{ \AA}$ gibt, sprechen folgende allgemeineren Argumente:

- 1) Da die Serie der (001)-Reflexe für den Schichtabstand von $10,25 \text{ \AA}$ integral ist, muß in dieser Phase eine definierte Struktur vorliegen.
- 2) Wenn die d-Werte größer als ca. $9,8 \text{ \AA}$ sind, wird in Analysen immer ein erheblicher Wassergehalt von bis zu 0,5 Wassermolekülen pro Formeleinheit gefunden (39). Die K-, Rb- und Cs-Verbindungen der Vermikulite verlieren ihr Quellungsvermögen mit Wasser (67). Da kein Austausch der Zwischenschichtkationen im wässrigen Medium mehr erfolgen kann, spricht man von Kationenfixierung. Diese Verbindungen haben luftgetrocknet und unter Wasser einen Schichtabstand von etwa $10,25 \text{ \AA}$. Analysen ergeben ebenfalls einen Wassergehalt von bis zu 0,5 Molekülen /FE (67). Deshalb wurden diese Verbindungen von U. HOFMANN "schwach quellend" genannt. An feuchter Luft und unter Wasser liegt demnach eine diskrete Hydrationsstufe vor.
- 3) Dieses Wasser kann entfernt werden. Bei gründlicher Trocknung werden in der Literatur vielfach d-Werte von $9,8 \text{ \AA}$ angegeben. Bei der nachfolgenden Beschreibung der trockenen Form soll ein eindeutiges Trocknungskriterium angegeben werden (64).
- 4) Ein d-Wert von $10,25 \text{ \AA}$ für die trockene Form ist an sich zu hoch, denn selbst die hochgeladenen Sprödglimmer und die Glimmer, bei denen bereits eine starke elektrische Abstoßung zwischen negativ geladenen Silicatschichten besteht, erreichen einen Schichtabstand von $9,8 \text{ \AA}$.

Da der Unterschied im Schichtabstand von der Oten Quellungsstufe bis zur vollkommen getrockneten Verbindung nur $0,5 \text{ \AA}$ und weniger beträgt und da die Serie der (001)-Reflexe integral ist, können nur isolierte Wassermoleküle in den nicht

von Zwischenschichtkationen besetzten pseudohexagonalen Löchern der Silicatschichten sitzen (39, 18). Es erfolgt also bei der Bildung dieser Oten Quellungsstufe eine reine Hydratation der Silicatschichten. Deshalb steht auch eine Existenz dieser stark gebundenen Hydrationsstufe bei den höher geladenen glimmerartigen Schichtsilicaten mit fixierten einwertigen Zwischenschichtkationen in keinerlei Widerspruch zu dem schwachen Hydrationsverhalten dieser Kationen an sich.

Es bleibt zu klären, wie die isolierten Wassermoleküle in den hexagonalen Löchern orientiert sind. In Abb. 19 sind in einem schematischen Schnitt zwei mögliche Lagen in zwei nebeneinander liegenden Gitterplätzen dargestellt. Die Darstellung der Wassermoleküle darf nicht bildlich genommen werden: es wurde der O^{2-} -Radius für das Sauerstoffatom des Wassermoleküls gewählt, um die Raumerfüllung im hexagonalen Loch zu demonstrieren. Da die Protonen knapp ein Ångström vom Mittelpunkt des Sauerstoffatoms entfernt sein müssen, kommen sie innerhalb dieses Radius zu liegen. Für beide Orientierungen wurde - aus Symmetriegründen - als geometrische Nebenbedingungen eine möglichst zentrale Lage des Wassermoleküls im hexagonalen Loch sowie gleiche $O-H \cdots O$ Brückenbindungsängen zu den Sauerstoffatomen der Tetraederschicht für beide Protonen eines Wassermoleküls gewählt.

In Abb. 19a liegt das Wassermolekül nicht in der Schichtzwischenraummitte. Der Winkel zwischen den Protonen ist mit 131° viel zu groß, und die $O-H \cdots O$ Bindungsängen sind mit $3,55 \text{ \AA}$ sehr groß. Die in die Silicatschichten der Abb. 19 nicht eingezeichneten strukturellen OH-Gruppen weisen nicht in die Oktaederschicht, sondern in die hexagonalen Löcher hinein. Wenn deren Umgebungsladungsverteilung Null ist, zeigt der OH-Vektor parallel zur Schichtnormalen. Für die übrigen liegt er je nach Ladungsverteilung bis zu 30° zur ab-Ebene geneigt (60, 34). Da in dieser Lage das isolierte Wassermolekül eine Brückenbindung zum Sauerstoffatom der OH-Gruppe in der Tiefe des hexagonalen Loches eingehen würde, müßte eine Art von D-Defekt unter Beteiligung des Protons der strukturellen OH-Gruppe ausgebildet werden. Dies wäre energetisch sehr ungünstig (siehe S.43), so daß allein deshalb diese Lage unwahrscheinlich ist.

In Abb. 19b liegt das Wasserstoffmolekül genau im Zentrum des hexagonalen Loches. Dadurch hat der Wasserdipol drei Freiheitsgrade der Rotation. Der Winkel zwischen den beiden Protonen des Wassermoleküls ist mit 110° nahezu gleich dem idealen Tetraederwinkel. Die Wasserstoffbrückenbindungs-längen $O-H \cdots O$ betragen $3,25 \text{ \AA}$. Dieser Abstand ist noch realisierbar, denn die $O-H \cdots O$ -Bindungslänge im $Ca(OH)_2$ z.B. beträgt $3,36 \text{ \AA}$ (35). Der Abstand des Sauerstoffatoms des Wassermoleküls von den strukturellen OH-Gruppen ist mit $4,05 \text{ \AA}$ so groß, daß höchstens eine schwache Bindung über deren Proton erfolgen kann.

Es ist offensichtlich, daß sich das Energieminimum der Oten Quellungsstufe bei der Hydratation bei einem Schichtabstand von $10,25 \text{ \AA}$ unter Beibehaltung des idealen Tetraederwinkels zwischen den Protonen der isolierten Wassermoleküle einstellt. Um dies zu erreichen, werden die Schichten weiter aufgeweitet, als für die außerdem angestrebten, aber nicht erreichten, möglichst kurzen, energiereicheren $O-H \cdots O$ -Bindungslängen zwischen den Wassermolekülen und den Sauerstoffatomen der Tetraederschicht erforderlich wäre. Der durch die Ausbildung der beiden Wasserstoffbrücken freiwerdende Energiebetrag kann zum Teil zur Schichtaufweitung entgegen den anziehenden Kräften zwischen den Silicatschichten verwendet werden und zum anderen Teil als Quellungs-wärme frei werden. Damit wird indirekt bestätigt, daß eine Veränderung des Winkels zwischen den Protonen am Wassermolekül einen größeren Energiebetrag erfordert als eine Veränderung der Brückenbindungs-länge, etwa gegenüber der in Eis (44).

Trockene Form: Die vollständig dehydrierte, trockene Form hat einen Schichtabstand von ungefähr $9,8 \text{ \AA}$. Sie wurde bei allen Kristallen, unabhängig vom Zwischenschichtkation, durch Trocknung bei etwa 100° C bei einem Druck von weniger als 10^{-4} Torr nach einer Zeit von sieben Tagen erhalten. Danach blieb sie bei 25° C bestehen. Es ist nicht geklärt, ob die trockene Form auch bei 25° C unter sonst gleichen Bedingungen nach entsprechend langer Zeit erhalten werden kann oder ob die Dehydratation bei niederen Temperaturen kinetisch gehemmt ist.

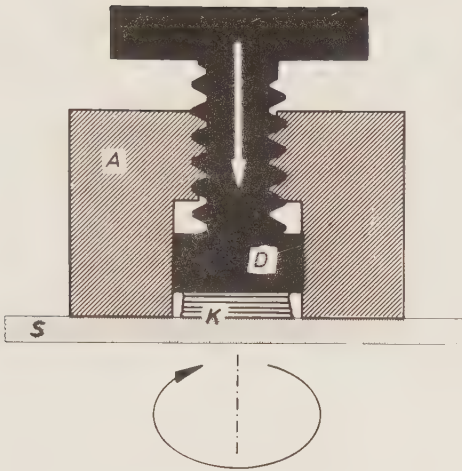
Als eindeutiges Kriterium für eine vollständige Dehydratation erwies sich die Frequenzunabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, mindestens bis zu einer Frequenz von 10^7 Hz (siehe S. 99).

Diese Angaben sollten auch für die vollständige Dehydratation von Pulverpräparaten gültig sein.

VIII.3 Mechanische Bearbeitung der Kristalle, Schleifen

- 1) Kristalldicke a: Aus apparativen Gründen durften die verwendeten Einkristalle von quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten nicht dicker als 0,016 cm sein (siehe S. 83). Andererseits erwies es sich als nahezu unmöglich, auch mit dem nachfolgend beschriebenen Aufwand, dünnere Kristalle als 0,004 cm zu präparieren. Deshalb wurde für alle Kristalle eine Dicke von $a = 0,01$ cm (an Luft) gewählt (siehe S. 81). Die lufttrockenen Einkristalle wurden mit der Rasierklinge planparallel vorgespalten. Dies bereitete beim YR-Vermikulit einige Mühe. Beim Batavit ging es dagegen sehr leicht. Danach wurden die Kristalle in einer in Abb. 20a gezeigten Spezialhalterung auf trockenem α - Al_2O_3 -Schleifpapier Nr. 600 auf das Endmaß planparallel geschliffen. Der exakt gearbeitete Auflagekörper und der mit einem Schraubgewinde nachgeführte Druckstempel aus Stahl garantierten das Erreichen einer ausgezeichneten Planparallelität von ca. $\pm 1\mu$ in der Kristalldicke a.
- 2) Kristalldurchmesser d: Danach wurden die Einkristalle auf das exakte Kreismaß von $d = 0,504$ cm der Gegenelektrode gebracht, da die Kristalle nicht über deren Rand überstehen durften (siehe S. 88). Dies geschah wiederum durch trockenes Schleifen auf α - Al_2O_3 -Papier in der in Abb. 20b im Schema gezeigten Spezialhalterung: die rechte von zwei drehbar in einem Rahmen gelagerten Zylinderrollen aus Stahl preßte den Kristall gegen die linke. Hierdurch wurde ein Gleiten der einzelnen Silicatschichten gegeneinander verhindert.

a.)



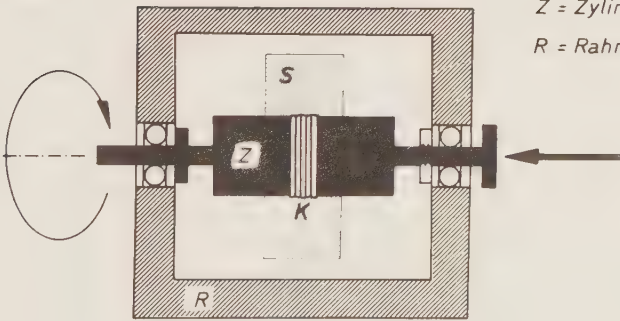
A = Auflagekörper

D = Druckstempel

K = Kristall

S = Schleifpapier

b.)



Z = Zylinderrollen

R = Rahmen

Abbildung 20 Schematische Darstellungen zweier Spezialhalterungen zum Schleifen der Einkristalle:

a) zur Erzeugung planparalleler Basisflächen

b) zum Schleifen einer Kreisform

wasserfreie Einkristalle:

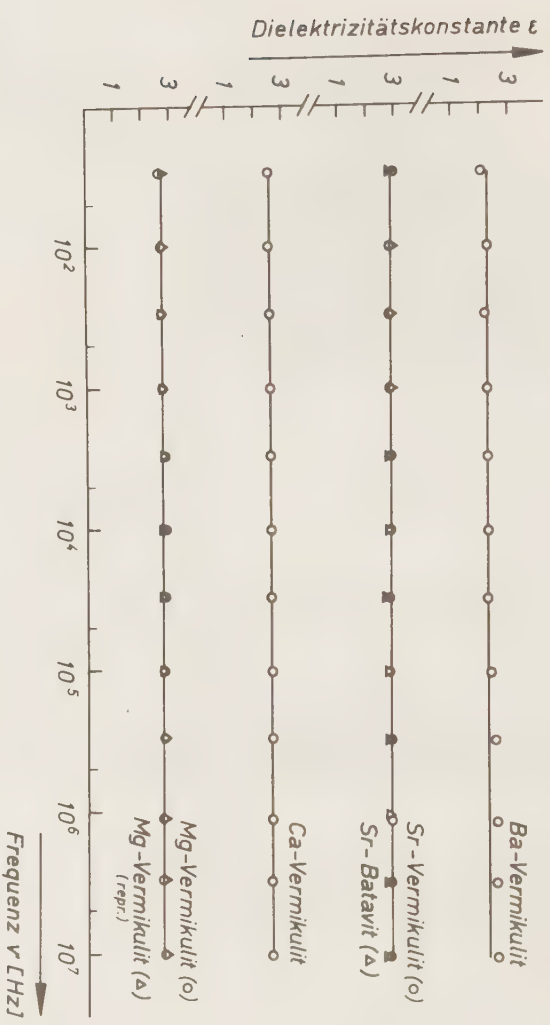


Abbildung 21 Frequenzunabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ für alle mit Erdalkali-Zwischenschichtkationen belegten Kristalle im völlig trockenen Zustand. Mg-Vermikulit (repr.) bedeutet, daß an diesem zweiten Mg-Einkristall zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Kristall zu Kristall gemessen wurde (Anh. V.2 bis V.7)

IX. Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse

IX.1 Dielektrizitätskonstanten der trockenen Kristalle

In Abb. 21 sind die Dielektrizitätskonstanten ϵ bei 25° C für alle 6 Kristalle im völlig dehydratierten, trockenen Zustand (Schichtabstand 9,8 Å) für den Sr-Bataviteinkristall, für je einen Mg-, Ca-, Sr- und Ba-VR-Vermikuliteinkristall sowie für einen weiteren Mg-Vermikuliteinkristall (repr.) zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen von Kristall zu Kristall gegen die Frequenz ν aufgetragen. Die Dielektrizitätskonstanten zeigen keine Dispersion. Diese Frequenzunabhängigkeit wurde erst nach Trocknung bei etwa 100° C bei einem Druck von weniger als 10^{-4} Torr nach sieben Tagen erreicht. Danach konnte die Temperatur auf 25° C herabgesetzt werden. Das Fehlen von Dispersion von ϵ kann als eindeutiges Kriterium für die vollständige Dehydration angesehen werden (siehe S. 96). Nach Öffnen der Einkristallmeßzelle stellte sich innerhalb von Sekunden wieder die Ote Quellungsstufe ein. Das Ansteigen der Dielektrizitätskonstanten ϵ' (siehe Abb. 24 bis 30) konnte an der Veränderung der Lissajou-Figuren am Braun'schen Rohr der Dekameter beobachtet werden. Eine Messung der Kinetik der Oten Quellungsstufe war jedoch nicht möglich, da in dieser kurzen Zeit die Dekameter nicht bedient werden können. Mit automatisch registrierenden Meßgeräten könnte man jedoch die Hydrationskinetik der Oten Quellungsstufe ohne weiteres messen.

Tab. 6 gibt für die verschiedenen Verbindungen eine Übersicht über die Mittelwerte der Dielektrizitätskonstanten ϵ aus den in den Abb. 21 und Abb. 22, 23 für 25° C dargestellten Meßergebnissen. Die Absolutwerte für die Dielektrizitätskonstanten ϵ sind vom einzelnen Kristall (und dessen Schichtladung) und von der Art des Zwischenschichtkations unabhängig. Sie liegen bei einem relativ niedrigen Mittelwert von $\epsilon = 2,70$.

In Abb. 22 und Abb. 23 ist die nur geringe Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ zwischen 25° C und 95° C für drei Meßfrequenzen des Multi-Dekameters DKO6 für die trockenen Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Vermikuliteinkristalle darge-

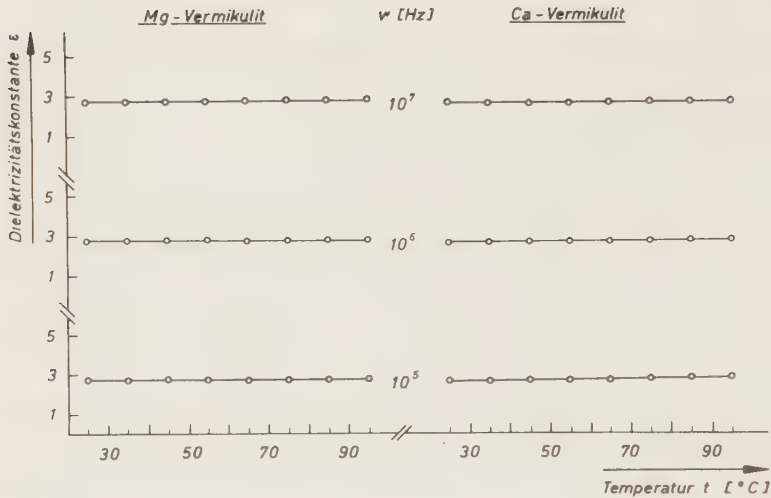


Abbildung 22 Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ für vollständig dehydrierte Mg- und Ca-Vermikulit-einkristalle bei verschiedenen Frequenzen ν (Anh. IV.1 und IV.2)

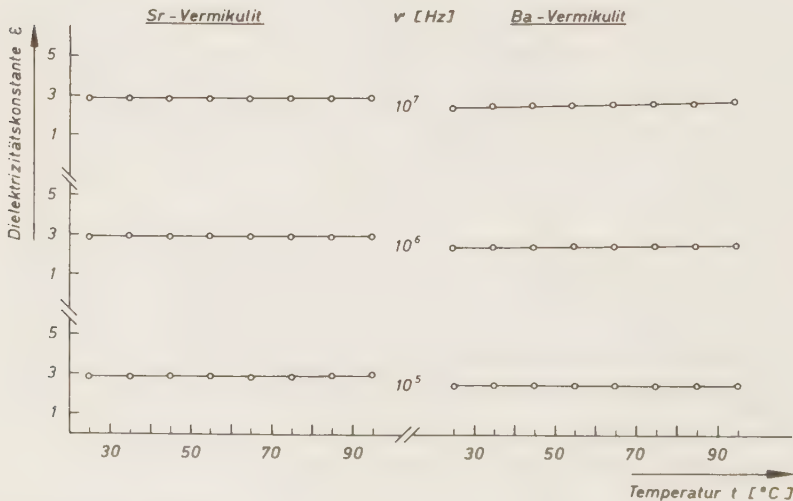


Abbildung 23 Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ für vollständig dehydrierte Sr- und Ba-Vermikulit-einkristalle bei verschiedenen Frequenzen ν (Anh. IV.3 und IV.4)

Verbindung	Dielektrizitätskonstante ϵ
Mg-Vermikulit	2,75
Ca-Vermikulit	2,86
Sr-Vermikulit	2,84
Sr-Edleyit	2,86
Ca-Vermikulit	2,42

Tabelle 6 Übersicht über die Dielektrizitätskonstanten ϵ für die trockenen Verbindungen bei 25°C

stellt: die Dielektrizitätskonstante nimmt maximal um $2 \cdot 10^{-3}$ pro Grad Celsius zu. Auch bei erhöhten Temperaturen tritt bis zu 10^7 Hz keine Dispersion auf.

IX.2 Realteil $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität und dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ für die verschiedenen Quellungsstufen

In Abb. 24 wird ein typisches Beispiel für die Frequenzabhängigkeit des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität an einem Sr-Vermikuliteinkristall bei 25°C gezeigt. Die Ordinate ist linear, die Abszisse mit der Frequenzskala ist logarithmisch unterteilt. Für jeden Hydrationszustand, nämlich für die 2te, 1te und 0te Quellungsstufe, zeigt sich ein charakteristischer Verlauf von ϵ' . Weiterhin sind in Abb. 24 nochmals die Dielektrizitätskonstanten für den trockenen Kristall eingezeichnet. In diesem Experiment wurde insgesamt bei 64 Frequenzen ν gemessen. Dieses Verfahren erwies sich jedoch als zu langwierig. Da außerdem die Meßpunkte für alle Kristalle monoton verlaufen, konnte für die weiteren Messungen eine gröbere Schrittweite von ν gewählt werden. Diese Messungen sind in Abb. 25 bis 30 für beide Mg-Vermikuliteinkristalle, für die

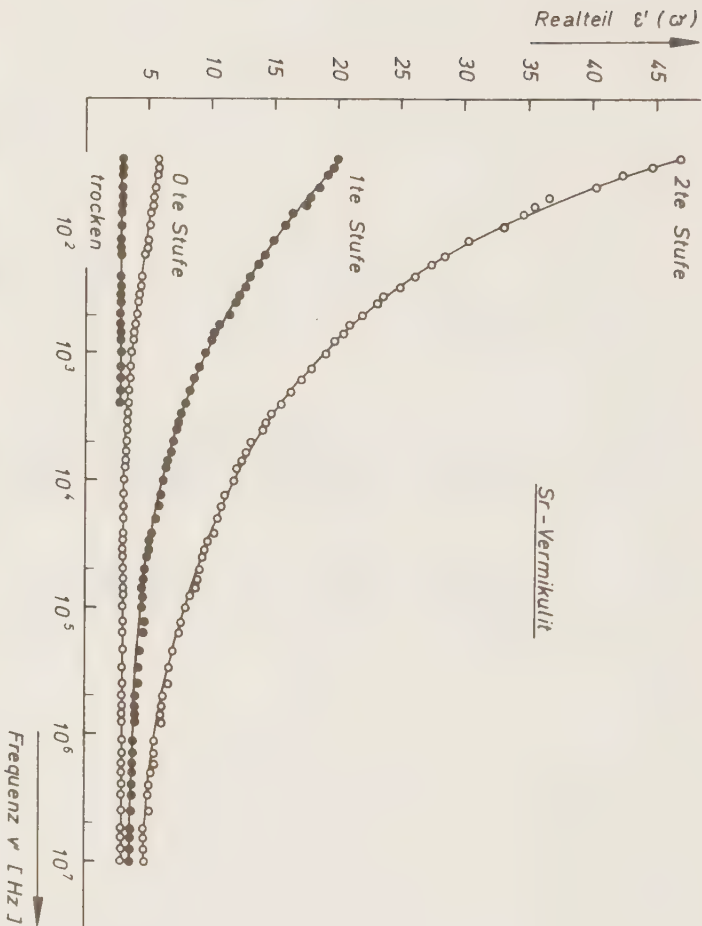


Abbildung 24 Frequenzabhängigkeit des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität für Sr-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen. In diese Abbildung wurden alle Wegpunkte eingezeichnet.

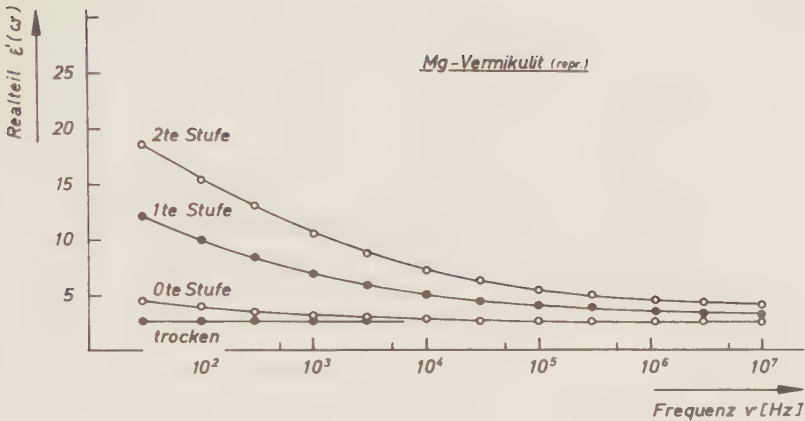


Abbildung 25 Frequenzabhängigkeit des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität für Mg-Vermikulit (repr.) in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. V.2)

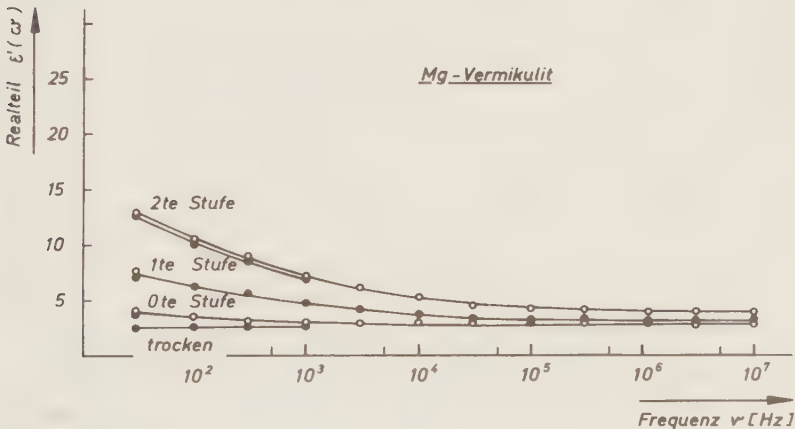


Abbildung 26 Frequenzabhängigkeit des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität für Mg-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. V.3)

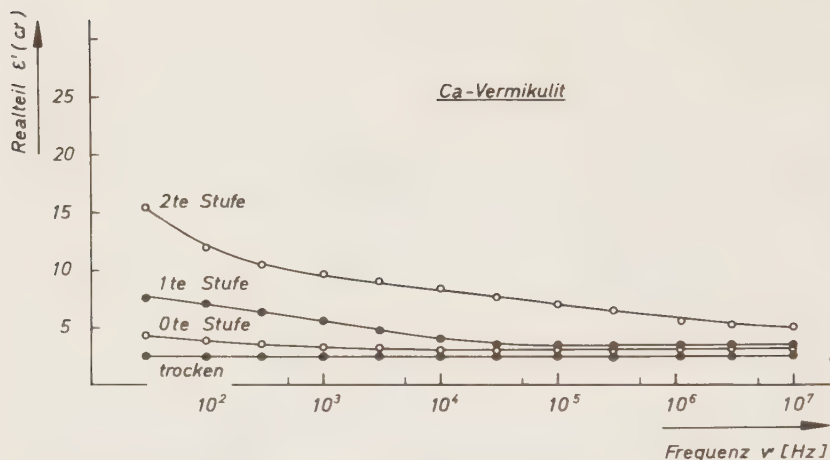


Abbildung 27 Frequenzabhängigkeit des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität für Ca-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. V.4)

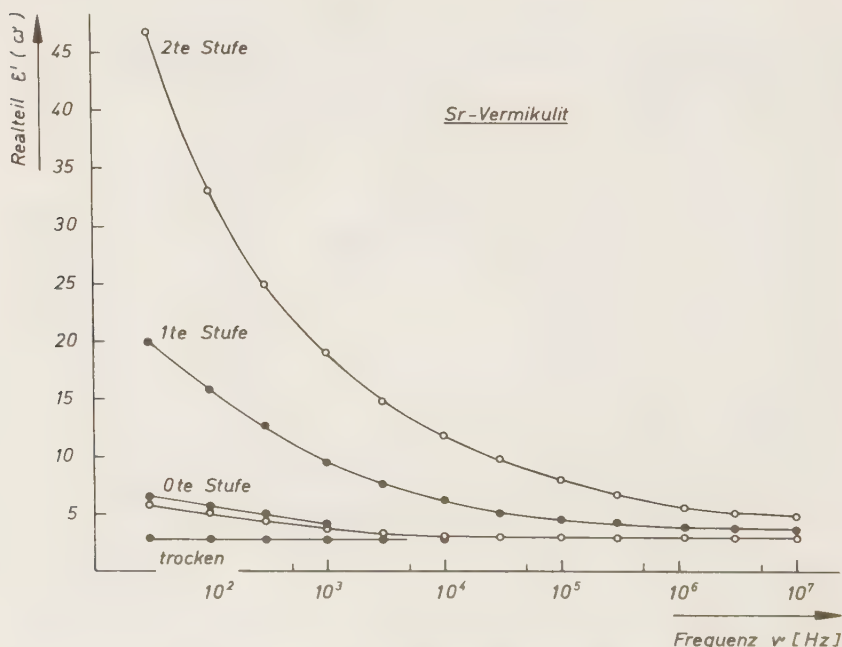


Abbildung 28 Frequenzabhängigkeit des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität für Sr-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. V.5)

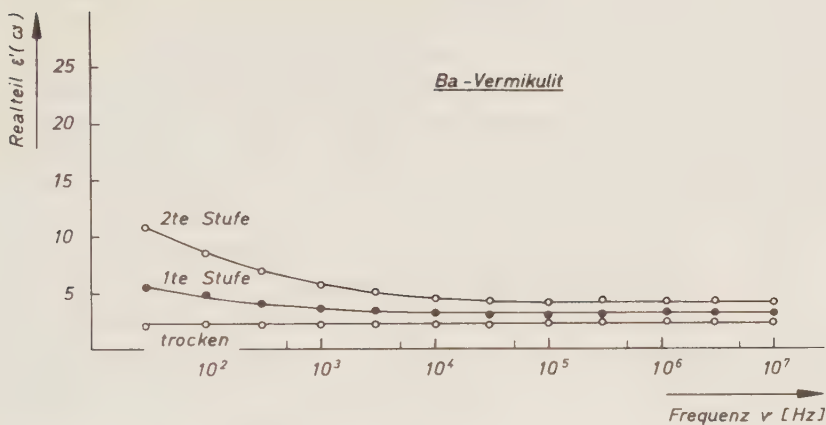


Abbildung 29 Frequenzabhängigkeit des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität für Ba-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. V.6)

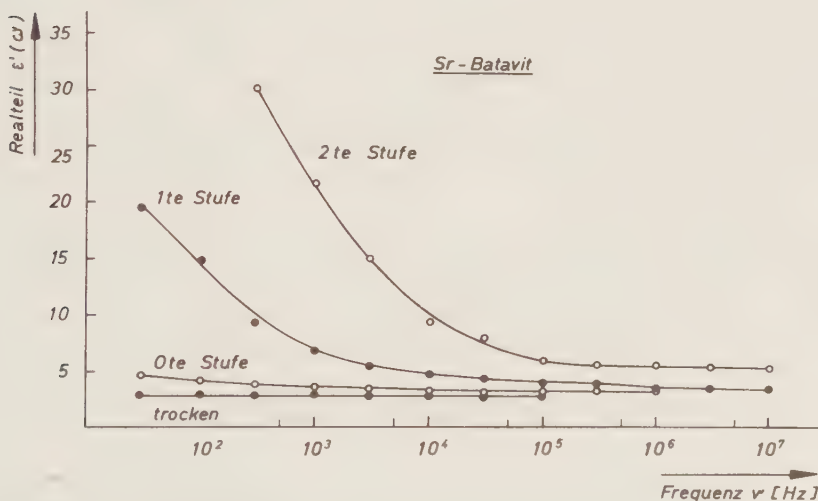


Abbildung 30 Frequenzabhängigkeit des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität für Sr-Batavit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. V.7)

Ca-, Sr-, Ba-Vermikuliteinkristalle und den Sr-Bataviteinkristall dargestellt. Die Reproduzierbarkeit in $\epsilon'(\omega)$ von Kristall zu Kristall für die beiden Mg-Verbindungen ist bei niederen Frequenzen nicht sehr gut. Vielleicht sind die Werte für den Mg-Vermikulit (repr.) etwas verlässlicher, da dieser Kristall äußerlich weniger Haarrisse zeigte. In Tabelle 7 wird eine Übersicht über den Realteil $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität bei 25° C in den einzelnen Quellungsstufen für zwei Meßfrequenzen gegeben.

	0te Stufe		1te Stufe		2te Stufe	
Meßfrequenz v(Hz)	30	10 ⁷	30	10 ⁷	30	10 ⁷
Mg-Vermikulit (repr.)	4,59	2,67	12,15	3,28	18,68	4,16
Mg-Vermikulit	3,86 4,14	2,96	7,15 7,73	3,27	12,81 13,09	3,94
Ca-Vermikulit	4,31	3,19	7,62	3,57	15,5	5,06
Sr-Vermikulit	5,76 6,55	3,01	19,9	3,63	46,8	4,30
Sr-Batavit	4,66	3,18	19,53	3,49	ca.50	5,44
Ba-Vermikulit			5,56	3,36	10,83	4,36

Tabelle 7 Übersicht über den Realteil $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität in den verschiedenen Quellungsstufen für 30 Hz und 10⁷ Hz (Werte siehe Anh. V.2 bis V.7)

Bei 10^7 Hz erscheinen die Werte von $\epsilon'(\omega)$ in allen Quellungsstufen von der Art des Zwischenschichtkations weitgehend unabhängig. Das gleiche gilt für die Werte der 0ten Quellungsstufe bei 30 Hz. In allen übrigen Fällen zeigt sich ein deutlicher Einfluß des Zwischenschichtkations. Die Sr-Verbindung zeichnet sich unabhängig von der Schichtladung durch einen ungewöhnlich hohen Realteil der dielektrischen Permeabilität in der 2ten Quellungsstufe aus. Eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten wurde nicht gefunden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die anderen Verbindungen bei noch geringeren Frequenzen ähnlich hohe Werte erreichen. Aus den Daten von Sr-Vermikulit und Batavit in der 2ten Quellungsstufe kann eine statische Dielektrizitätskonstante für den hydratierten Zwischenschichtraum parallel zur Schichtnormalen von etwa $\epsilon = 100$ bei 25°C extrapoliert werden.

Während des Hydrationsprozesses wurden keine festen Zwischenwerte zwischen der 0ten und 1ten Quellungsstufe einerseits und der 1ten und 2ten Quellungsstufe andererseits gefunden (außer zwischen der 1ten und 2ten Quellungsstufe von Mg-Vermikulit, siehe Abb. 26). Alle Proben zeigten im Endzustand entweder die ϵ' -Werte für den tieferen oder die für den höheren Hydrationszustand. Zwischenwerte gab es, wenn überhaupt, nur kurzzeitig vor dem Erreichen der höheren Quellungsstufe und erst, nachdem der betreffende Kristall nach der Dekameter-Anzeige noch Tage scheinbar im Zustand der niederen Quellungsstufe geblieben war.

Dagegen zeigten sich bei der Bildung der 0ten Quellungsstufe aus der trockenen Form Zwischenwerte (vergl. Abb. 26 und 28), die jedoch meist nicht bei einem bestimmten relativen Wasserdampfpartialdruck fixiert werden konnten: war der Dampfdruck so groß, daß die Reaktion startete, so war die Hydratation gewöhnlich in wenigen Sekunden oder Minuten beendet.

Ein typisches Beispiel für die Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors $\text{tg } \delta$ bei 25°C wird in Abb. 31 am Ba-Vermikulit für die 1te und 2te Quellungsstufe gezeigt. Die Ordinate ist linear, die Abszisse mit der Frequenz ist logarithmisch unterteilt. Wie für den Realteil $\epsilon'(\omega)$ der dielek-



Abbildung 31 Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors $\text{tg } \delta$ für Ba-Vermikulit in der 1ten und 2ten Quellungsstufe. In diese Abbildung wurden alle Meßpunkte eingezeichnet (Anh. VI.1)

trischen Permeabilität zeigt sich für jede Quellungsstufe ein typischer Verlauf von $\text{tg } \delta$ ohne Zwischenwerte zwischen den Hydrationsstufen. Diese Messung wurde ebenfalls bei 64 Frequenzen durchgeführt. Die Frequenzabhängigkeit von $\text{tg } \delta$ (mit weniger Meßpunkten) für alle anderen Kristalle ist in den Abb. 32 bis 37 dargestellt. Die Absolutwerte von $\text{tg } \delta$ fallen monoton für die 2te Quellungsstufe von etwa $4 \cdot 10^{-1}$ auf $6 \cdot 10^{-2}$, für die 1te von etwa $3 \cdot 10^{-1}$ auf $3 \cdot 10^{-2}$ und für die 0te Stufe etwa von 10^{-1} auf $6 \cdot 10^{-3}$. Dies bedeutet, daß in diesem Frequenzbereich keine Dipol-Absorption vom Debye'schen Typ (siehe S. 52) oder Maxwell-Wagner-Relaxation des geschichteten Dielektrikums nachgewiesen werden kann.

IX.3 Dielektrischer Absorptionskoeffizient $\epsilon''(\omega)$ und relative Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ der hydratierten Kristalle

Die nach Formel VI.2.8 ausgewerteten dielektrischen Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ für die beiden Mg-Vermikuliteinkristalle, den Ca-, Sr- und Ba-Vermikuliteinkristall und den Sr-Batavit-einkristall bei 25° C sind in den Abb. 38 bis 43 gegen die Meßfrequenz ν im doppelt logarithmischen Maßstab aufgetragen. Es ist keine charakteristische Abhängigkeit der Werte von der Natur des Zwischenschichtkations in den einzelnen Quellungsstufen zu erkennen. Der Verlauf der Meßpunkte läßt sich am besten folgendermaßen beschreiben: es wäre möglich, in diesem Maßstab jeweils eine Gerade an die Meßpunkte für jede Quellungsstufe anzupassen. Die Geraden für einen bestimmten Kristall ergäben sich dann als zueinander parallel. (Dies wird später für die relative Hochfrequenzleitfähigkeit durchgeführt werden.) Alle Werte von ϵ'' für eine Hydrationsstufe fallen (monoton) mit der Frequenz. Dies bestätigt nochmals (siehe S. 52) das Fehlen jeglicher Relaxation in diesem Frequenzbereich (vergl. Abb. 6). Es handelt sich also bei diesen $\text{tg } \delta$ (siehe S. 107) nicht um Debye'sche Verluste (siehe S. 52). Die bei diesen Messungen mit einer Orientierung des elektrischen Feldvektors senkrecht zu den Silicatschichten auftretenden Verluste sind nur als Leitfähigkeitsverluste zu beschreiben (siehe S. 57, vergl. Formel IV.4.2).

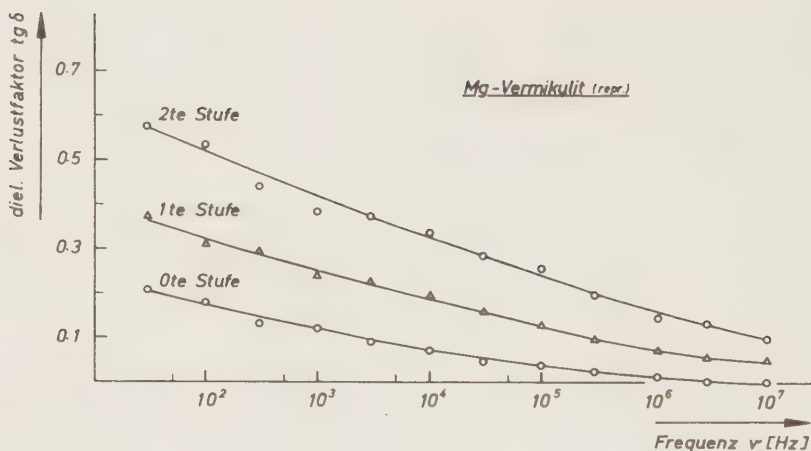


Abbildung 32 Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors $\text{tg } \delta$ für Mg-Vermikulit (repr.) in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.2)

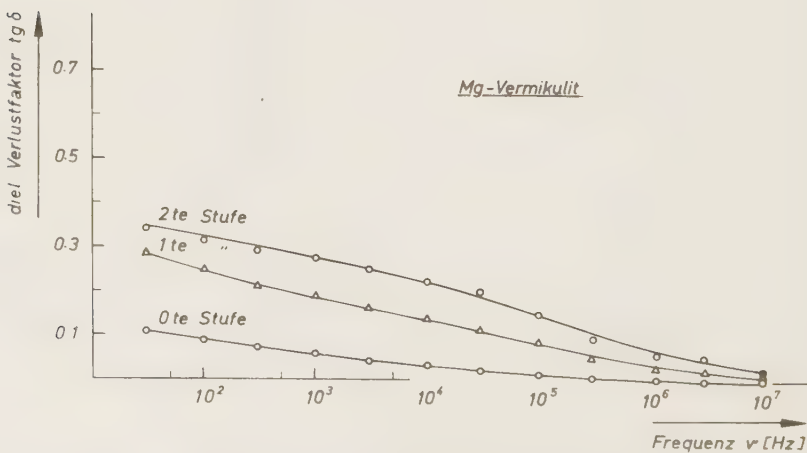


Abbildung 33 Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors $\text{tg } \delta$ für Mg-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.3)

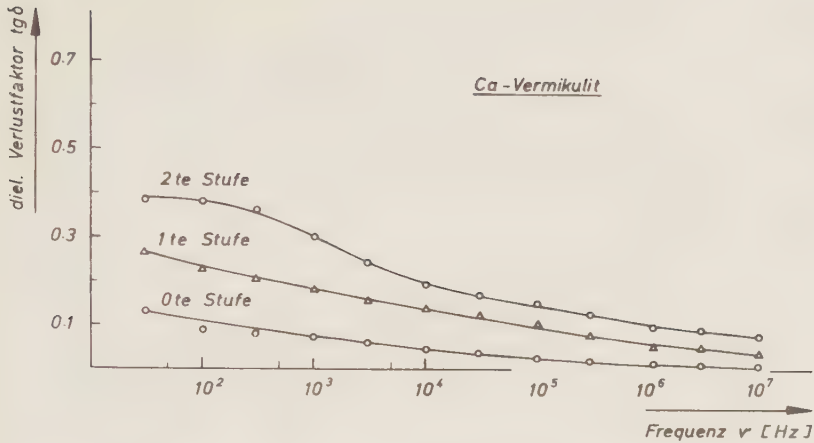


Abbildung 34 Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors $\text{tg}\delta$ für Ca-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.4)

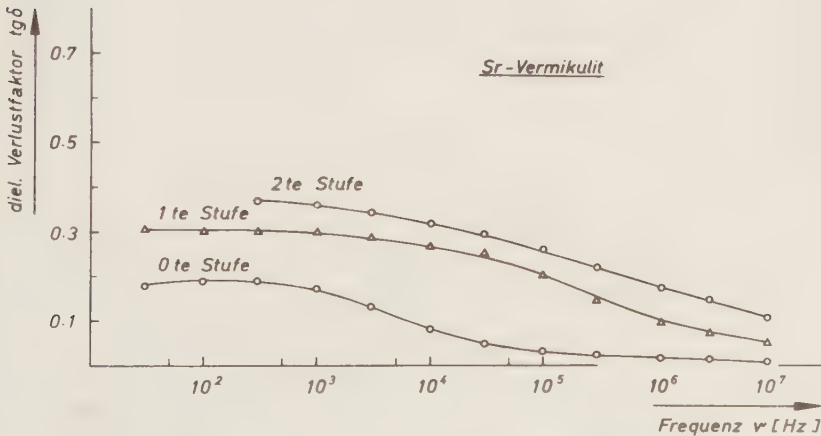


Abbildung 35 Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors $\text{tg}\delta$ für Sr-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.5)

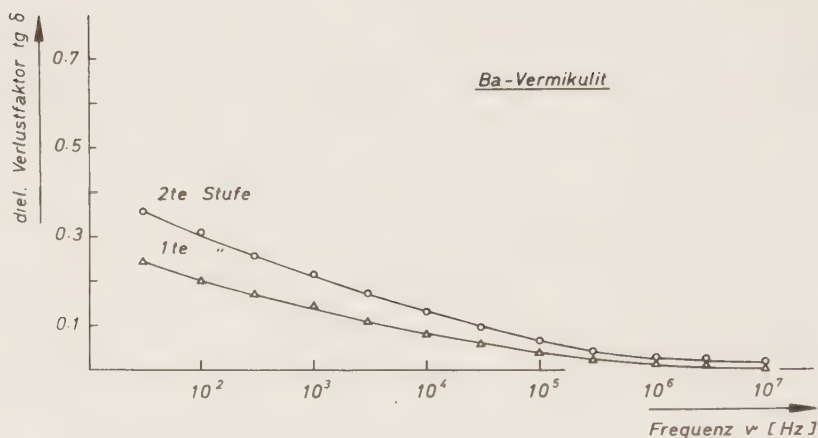


Abbildung 36 Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors $\text{tg } \delta$ für Ba-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.6)

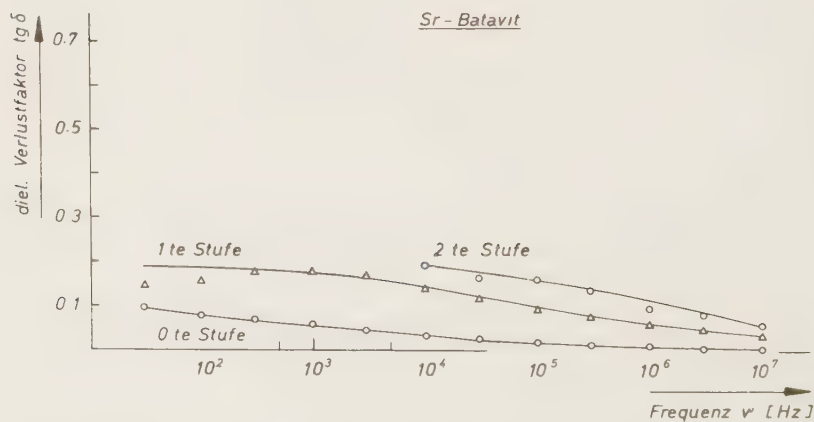


Abbildung 37 Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors $\text{tg } \delta$ für Sr-Batavit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.7)

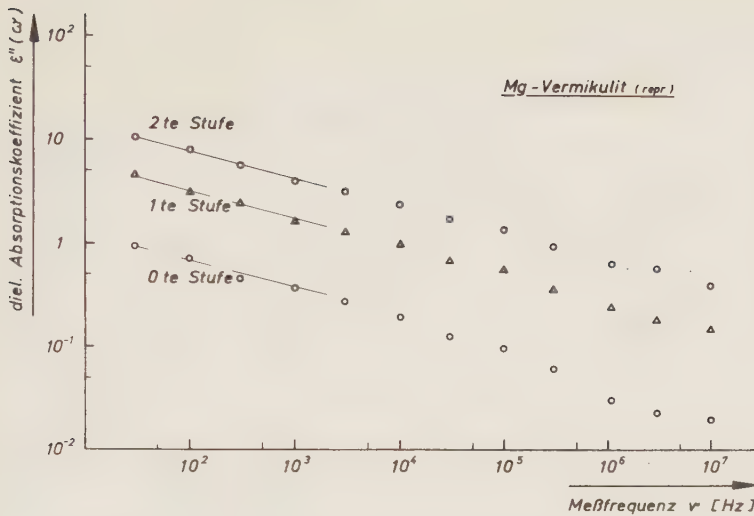


Abbildung 38 Frequenzabhängigkeit des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ für Mg-Vermikulit (repr.) in den einzelnen Quellungsstufen (Anh. VI.2)

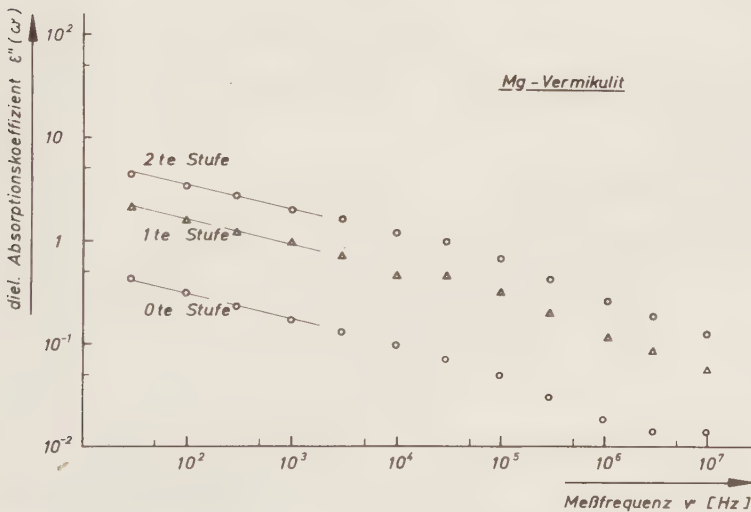


Abbildung 39 Frequenzabhängigkeit des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ für Mg-Vermikulit in den einzelnen Quellungsstufen (Anh. VI.3)

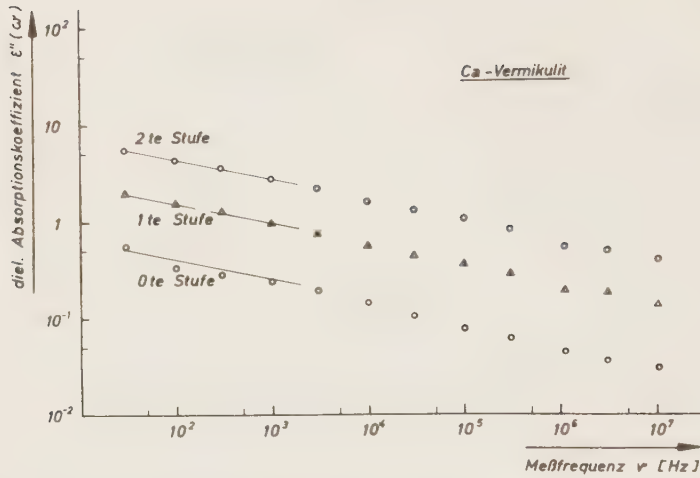


Abbildung 40 Frequenzabhängigkeit des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ für Ca-Vermikulit in den einzelnen Quellungsstufen (Anh. VI.4)

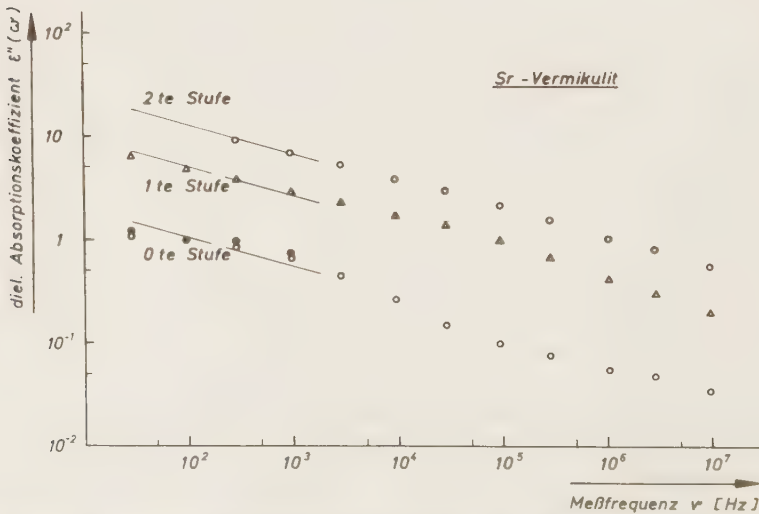


Abbildung 41 Frequenzabhängigkeit des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ für Sr-Vermikulit in den einzelnen Quellungsstufen (Anh. VI.5)

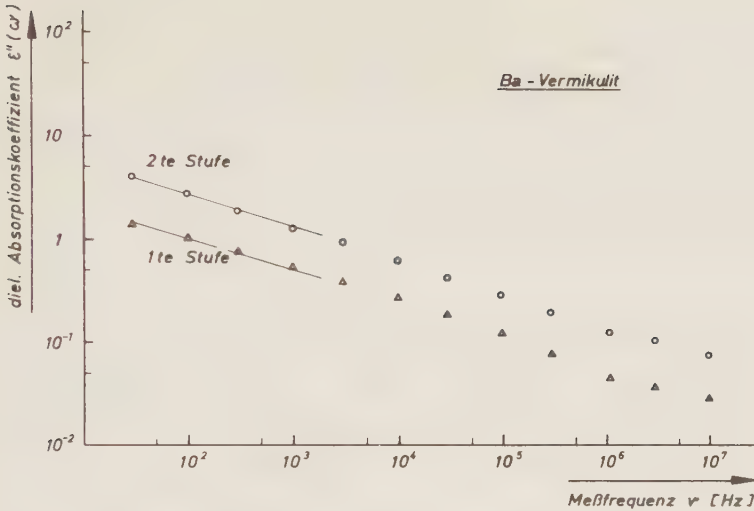


Abbildung 42 Frequenzabhängigkeit des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ für Ba-Vermikulit in der 1ten und 2ten Quellungsstufe (Anh. VI.6)

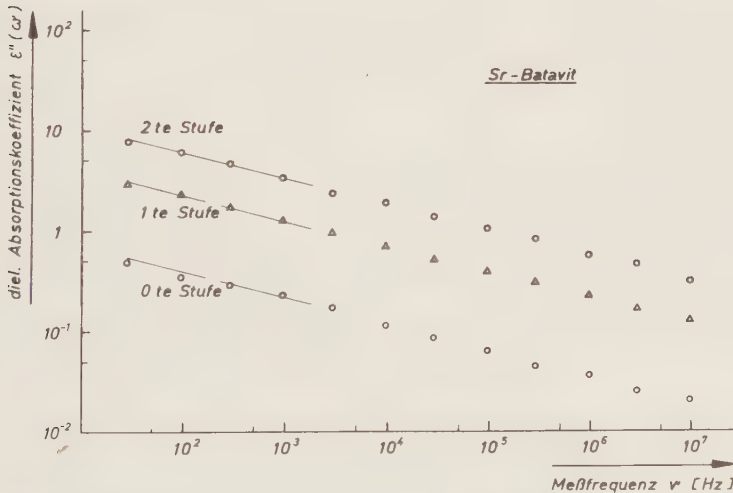


Abbildung 43 Frequenzabhängigkeit des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ für Sr-Batavit in den einzelnen Quellungsstufen (Anh. VI.7)

Deshalb kann nach Formel VI.4.6 bzw. VII.2.2 eine absolute Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{abs}}$ für die einzelnen Quellungsstufen (s) bestimmt werden. Diese wurde gemäß VIII.3 in eine relative Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ umgerechnet, durch die eine direkte Beschreibung der Eigenschaften der di- bzw. monomolekularen Wasserschichten und der isolierten Wassermoleküle im Zischenschichtraum möglich ist. Um σ_{rel} zu erhalten, muß man σ_{abs} mit den Umrechnungsfaktoren von Tab. 8 multiplizieren.

Stufe	Mg-Ver- mikulit	Ca-Ver- mikulit	Sr-Ver- mikulit	Sr-Ba- tavit	Ba-Ver- mikulit
2te	1	1	0,800	0,807	0,705
1te	1,23	1,26	1	1	0,878
0te	1,41	1,41	1,14	1,14	1

Tabelle 8 Geometrische Umrechnungsfaktoren von $\sigma_s(\omega)_{\text{abs}}$ in $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$

Die Ergebnisse für $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ bei 25° C sind in den Abb. 44 bis 49 gegen die Frequenz ν aufgetragen. Die Einzelwerte wurden außerdem noch durch 1,11 dividiert. Dies hatte seinen Grund darin, daß bei der Auswertung in den Protokollheften versehentlich $C_{\text{Go},009}$ anstelle von $C_{\text{Go},01}$ (siehe S. 81) verwendet worden war. Auf die weitere Auswertung hat dies jedoch keinen Einfluß.

IX.4 Bestimmung der m-Werte

An die Meßpunkte der relativen Hochfrequenzleitfähigkeiten $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ für die einzelnen Quellungsstufen s für konstante Temperatur (25° C) kann im doppelt logarithmischen Maßstab der Abb. 44 bis 49 eine Schar von Geraden der Form

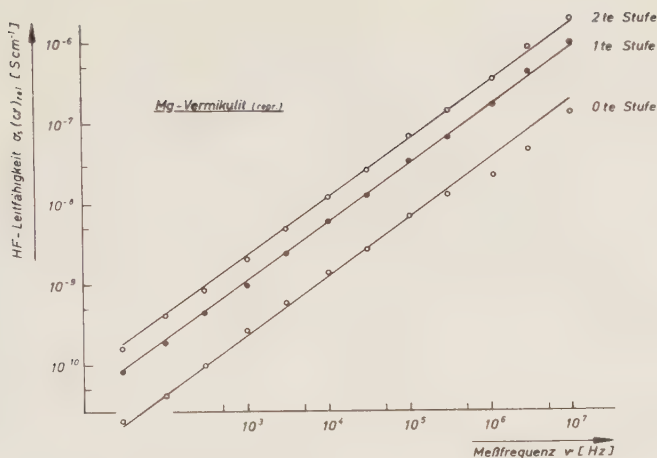


Abbildung 44 Frequenzabhängigkeit der relativen Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{rel}$ für Mg-Vermikulit (repr.) in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.8)

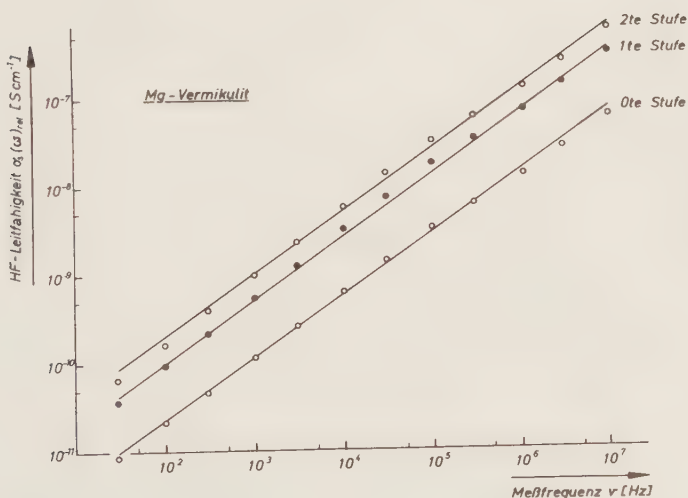


Abbildung 45 Frequenzabhängigkeit der relativen Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{rel}$ für Mg-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.8)

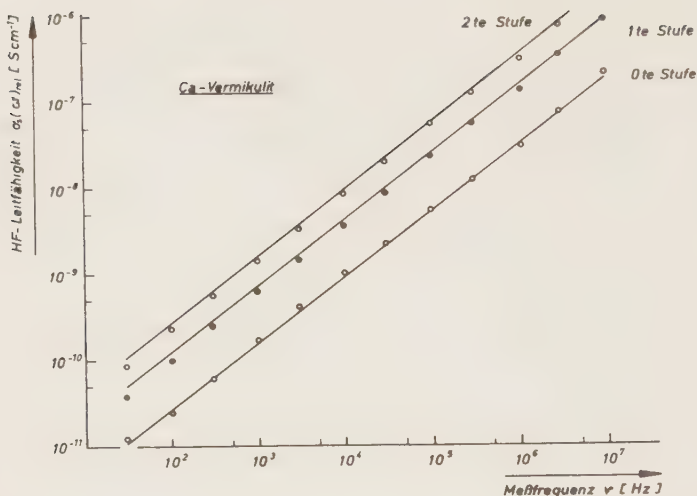


Abbildung 46 Frequenzabhängigkeit der relativen Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ für Ca-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.8)

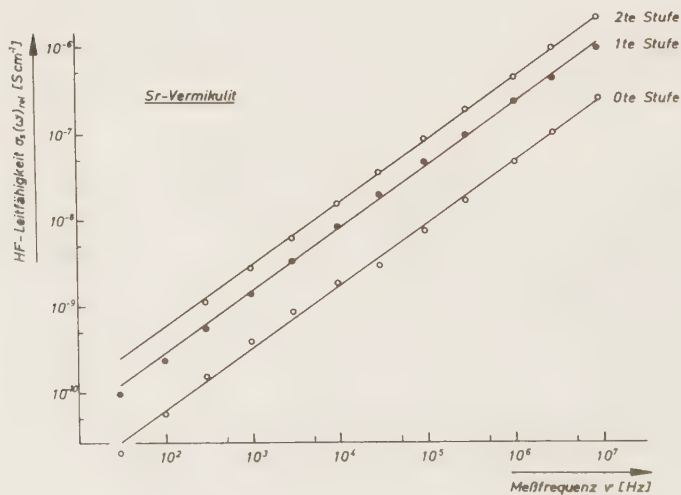


Abbildung 47 Frequenzabhängigkeit der relativen Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ für Sr-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.8)

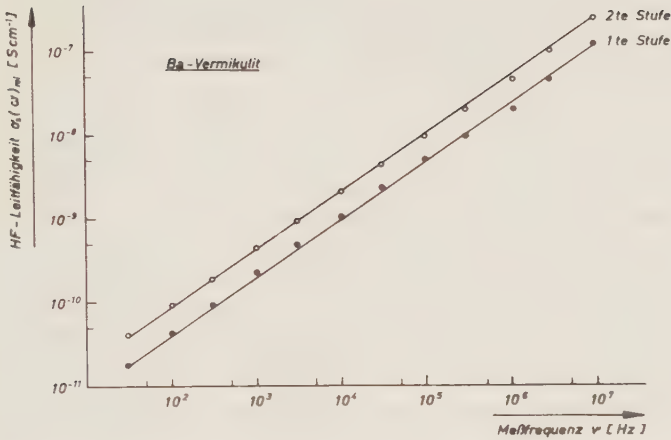


Abbildung 48 Frequenzabhängigkeit der relativen Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ für Ba-Vermikulit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.8)

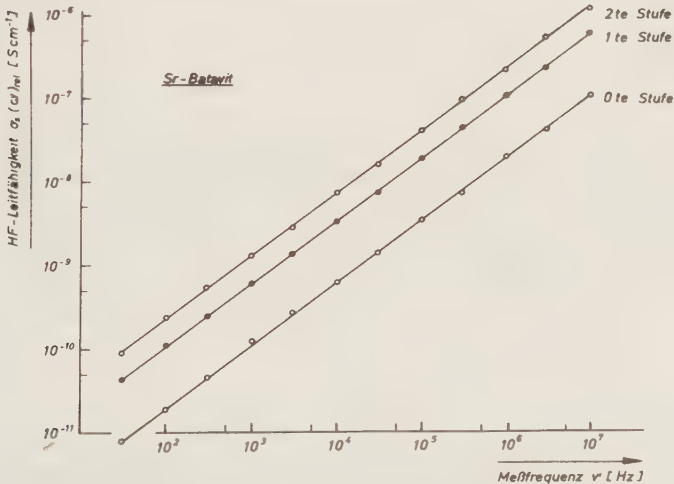


Abbildung 49 Frequenzabhängigkeit der relativen Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ für Sr-Batavit in den verschiedenen Quellungsstufen (Anh. VI.8)

$$\sigma_s(\omega)_{\text{rel}} = (\beta_s \cdot v)^\alpha \quad \text{mit } s = 0, 1, 2 \quad \text{IX.4.1}$$

angepaßt werden. Dabei ist α die Steigung dieser parallelen Geraden für einen bestimmten Kristall und β_s eine für jede Quellungsstufe charakteristische Konstante.

Durch Umschreiben von IX.4.1 ergibt sich folgende Beziehung:

$$\sigma_s(\omega)_{\text{rel}} = \beta_s^\alpha v^\alpha = \beta_s^\alpha f(\omega) \quad \text{IX.4.2}$$

Diese ist formal gleich mit Beziehung VII.4.2 aus dem Kapitel über die Ansätze zur Deutung von $\sigma(\omega)$ (siehe S. 65). Damit gilt sinngemäß der Inhalt dieses Kapitels für die hier vorliegenden Messungen. Insbesondere können dann nach Gleichung VII.4.3 die experimentellen m-Werte für jeden Einkristall bestimmt werden:

$$\frac{\sigma_1(\omega)_{\text{rel}}}{\sigma_0(\omega)_{\text{rel}}} = n_1/n_0 = m_1$$

VII.4.3

und
$$\frac{\sigma_2(\omega)_{\text{rel}}}{\sigma_1(\omega)_{\text{rel}}} = n_2/n_1 = m_2$$

Daraus ergeben sich die Verhältniszahlen m der in den jeweils betrachteten Hydrationsstufen am Leitfähigkeitsmechanismus partizipierenden "Ladungsträger" n_s zu

$$m_1 = (\beta_1/\beta_0)^\alpha$$

IX.4.3

$$m_2 = (\beta_2/\beta_1)^\alpha$$

Die rechnerische Anpassung der in den Abb. 44 bis 49 eingezeichneten Geraden erfolgte nach der Methode der Mittelwerte (9). Da von Hand gerechnet wurde, wurden zur Vereinfachung der Rechnungen zwei geometrische Folgen mit $q = 10$ für die

Frequenzwerte ν gewählt, also nur Meßpunkte bei 30 q^n und $100 \text{ q}^n \text{ Hz}$, mit $n = 0, 1, \dots, 5$ aufgenommen. Die Konstanten α und $\lg \beta_s$ für die verschiedenen Verbindungen in den einzelnen Hydrationsstufen sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Verbindg.	α	$\lg \beta_0$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	m_1	m_2	Schicht- ladung $x(e_0/\text{FE})$
Mg-Vermi- kulit (repr.)	0,725	-16,30	-15,33	-14,90	5,05	2,05	
Mg-Vermi- kulit	0,705	-17,08	-14,14	-15,75	4,61	1,88	
Ca-Vermi- kulit	0,768	-15,76	-14,87	-14,43	4,81	2,18	
Sr-Vermi- kulit	0,717	-16,26	-15,32	-14,90	4,67	1,95	
Ba-Vermi- kulit	0,689		-17,07	-16,58		2,14	
Mittel- werte					4,78	2,04	0,55
Sr-Bata- vit	0,7475	-16,33	-15,33	-14,90	5,58	2,09	0,67

Tabelle 9 Konstanten α und $\lg \beta_s$ der an die Meßpunkte der Abb. 44 bis 49 angepaßten Geraden für die verschiedenen Hydrationsstufen und die m -Werte, sowie die aus den m_1 -Werten folgenden Schichtladungen x

In den Spalten 6 und 7 von Tab. 9 sind die m -Werte nach den Formeln IX.4.3 errechnet. Die Verhältniszahlen der am Leitfähigkeitsmechanismus teilnehmenden "Ladungsträger" des Zwischenschichttraumes der Vermikulitkristalle sind unabhängig von der Natur des Zwischenschichtkations. Eine Abhängigkeit der m_2 -Werte von der Schichtladung ist nicht zu erkennen. Alle m_2 -Werte liegen nahe bei 2.

Die m_1 -Werte liegen für alle YR-Vermikulitkristalle innerhalb von $\pm 5\%$ Abweichung um einen Mittelwert von 4,78. Der m_1 -Wert für den Batavitkristall beträgt 5,58. Er ist genauso deutlich größer als der m_1 -Wert von Vermikulit, wie die Schichtladung von Batavit mit 0,67 e_0/FE größer ist als die von YR-Vermikulit mit 0,55 e_0/FE .

IX.5 Bestimmung der Aktivierungsenergien A aus der Temperaturabhängigkeit von $\sigma_s(\omega)_{rel}$

Bei den Experimenten zur Bestimmung von Aktivierungsenergien aus der Temperaturabhängigkeit von $\sigma_s(\omega)_{rel}$ gab es einige besondere experimentelle Schwierigkeiten, die im folgenden diskutiert werden:

Aktivierungsenergien können nur innerhalb einer bestimmten Quellungsstufe gemessen werden. Es mußte also Vorsorge dafür getroffen werden, das dies tatsächlich der Fall war. In Abb. 50 sind für eine Temperatur T_1 (ausgezogene Linien) schematisch die relativen Wasserdampfpartialdruckbereiche für die 0te, 1te und 2te Quellungsstufe eingezeichnet. Eine zweite Isotherme gilt für eine um ΔT höhere Temperatur T_2 (gestrichelte Linien). Diese Isotherme ist gegenüber der für T_1 zu höheren relativen Wasserdampfpartialdrücken p/p_0 verschoben. Dadurch verbleiben nur verschmälerte Druckintervalle $(\Delta p/p_0)_{0te}$, $(\Delta p/p_0)_{1te}$ und $(\Delta p/p_0)_{2te}$, innerhalb der die betrachteten Quellungsstufen bei allen Temperaturen $T_1 < T < T_2$ existieren. Außerhalb dieser Drucke kann sich je nach Temperatur T oft erst nach längerer Zeit die nächst höhere oder die nächst niedrigere Quellungsstufe einstellen. Es findet Adsorption oder Desorption von Wasser statt.

In der Praxis erwies sich der Bereich für die 2te Quellungsstufe $(\Delta p/p_0)_{2te}$ als zu schmal. Hierfür konnten keine Aktivierungsenergien gemessen werden. Der Bereich der 1ten Stufe $(\Delta p/p_0)_{1te}$ war überraschend schmal. Er ließ bei konstantem

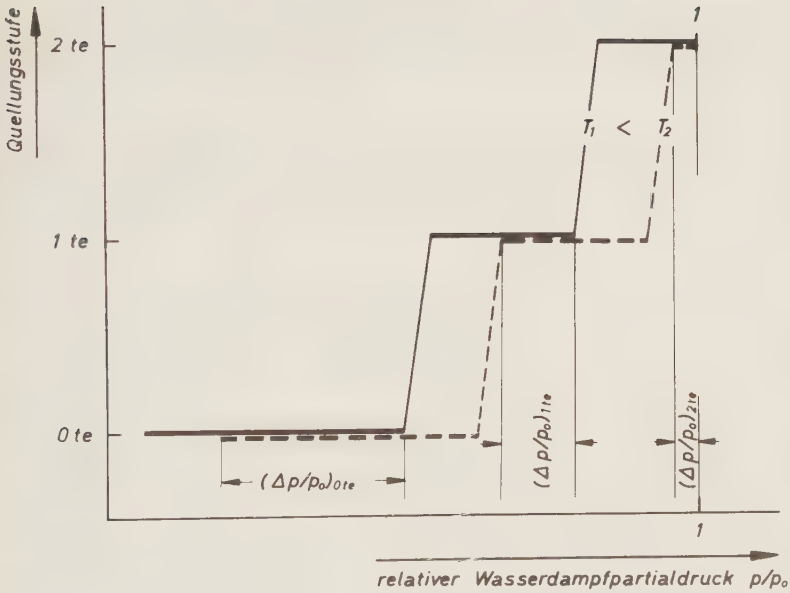


Abbildung 50 Schematischer Vergleich zweier Adsorptionsisothermen bei T_1 und T_2 zur Demonstration der Intervalle $\Delta p/p_0$, innerhalb der die jeweiligen Quellungsstufen bei allen Temperaturen $T_1 \leq T \leq T_2$ existieren

relativen Wasserdampfpartialdruck¹⁾ nur Messungen bis zu 45° C zu. Nur der Bereich für die Ote Quellungsstufe ($\Delta p/p_o$)_{Ote} war so breit, daß bis 95° C gemessen werden konnte.

Um eine Änderung des Hydrationszustandes der Kristalle, die trotz aller Sorgfalt über längere Zeit hätte erfolgen können, während der Messungen mit Sicherheit zu vermeiden, wurde möglichst schnell und dynamisch gemessen. Dazu wurde folgender Weg eingeschlagen:

Da die Einkristallmeßzelle schneller abgekühlt als erhitzt werden konnte, wurde von höheren zu niederen Temperaturen gemessen. Dabei wurde die obere Meßtemperatur jeweils um 5° C unter die obere Stabilitätsgrenze der zu messenden Quellungsstufe gelegt.

Es wurden nur Messungen mit dem NF-Dekameter bis 10^5 Hz durchgeführt, um einen Gerätewechsel während der Messungen zu vermeiden.

Üblicherweise wird zur Bestimmung von Aktivierungsenergien bei fester Frequenz ν eine einfache Folge von Meßwerten bei verschiedenen Temperaturen T gemessen (51). In diesem Falle erschien dies zu ungenau, da die zulässigen Temperaturintervalle ΔT sehr klein sind. Deshalb wurde bei jeder Temperatur bei verschiedenen Frequenzen gemessen. Um ein kritisches Urteil über die Meßgenauigkeit zu ermöglichen, sind in Abb. 51 die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Absorption für Mg-Vermikulit in der Oten und in der 1ten Quellungsstufe direkt in Geräteskalenteilen $\Delta(F \times G)$ gegen die Frequenz aufgetragen. In Abb. 52 ist das entsprechende für Sr-Vermikulit dargestellt. Man erkennt, daß sich z.B. bei Mg-Vermikulit in der Oten Quellungsstufe bei 10^4 Hz ein sehr ungenaues Bild von der Temperaturabhängigkeit von $\Delta(F \times G)$ und

1) Der äußere relative Wasserdampfpartialdruck konnte während einer laufenden Messung nicht erniedrigt werden, da dazu die Einkristallmeßzelle kurzzeitig ausgepumpt werden muß. Da auch eine Erhöhung während dieser empfindlichen Messungen nicht sinnvoll erschien, wurde der Dampfdruck konstant gehalten.

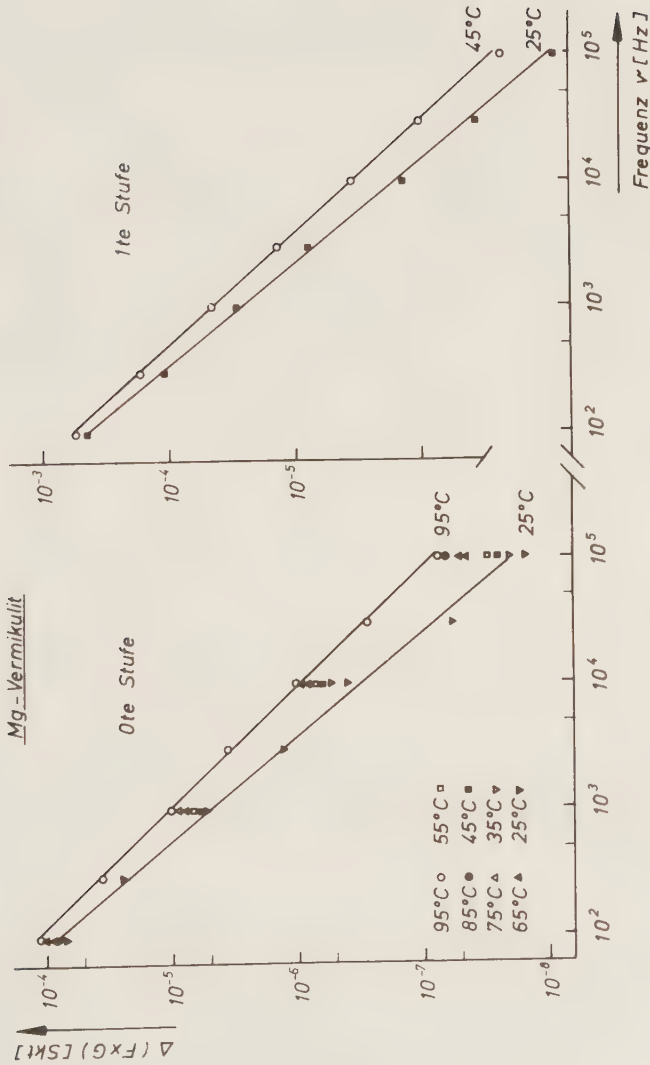


Abbildung 51 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Absorption in Geräteskalenteilen für Mg-Vermikulit in der 0ten und in der 1ten Quellungsstufe (Ana. VII.1)

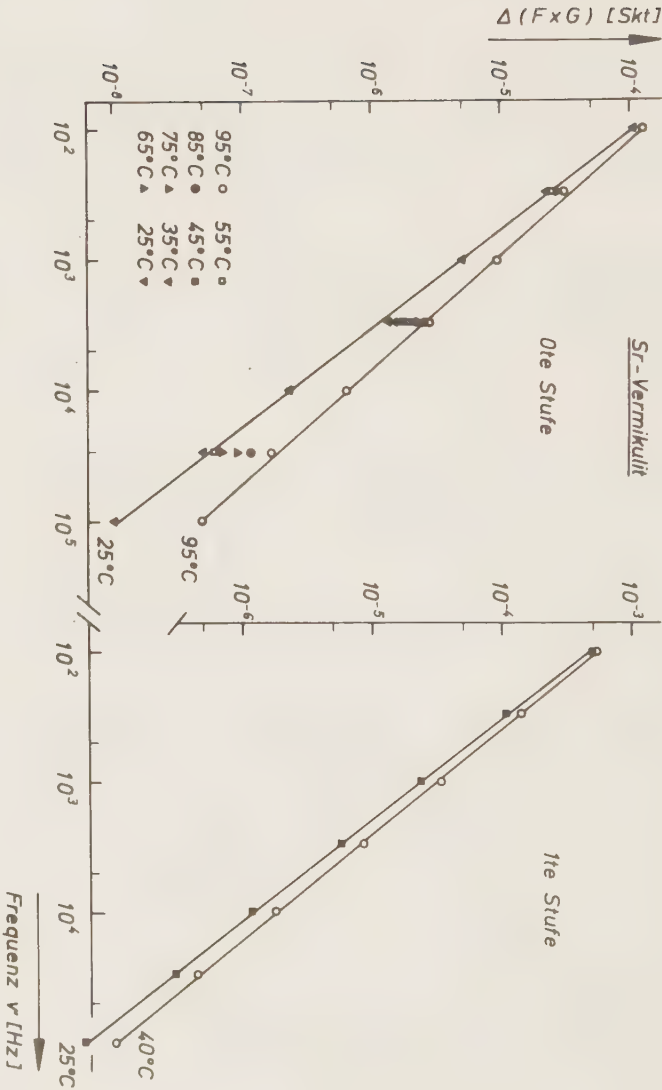


Abbildung 52 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Absorption in Geräteskalenteilen für Sr-Vermikulit in der 0ten und in der 1ten Quellungsstufe (Anh. VII.2)

der daraus berechneten relativen Hochfrequenzleitfähigkeit ergäbe. Hingegen wird deutlich, daß die hier noch nach Augenmaß eingezeichneten frequenzabhängigen Grenzgeraden durch die $\Delta(F \times G)$ -Werte bei den höchsten und niedrigsten Meßtemperaturen in Abb. 51 und 52 eine sehr genaue Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der relativen Hochfrequenzleitfähigkeiten ermöglichen. Darauf wurde ein spezielles Auswertverfahren begründet.

In den Abb. 53 und 54 werden die Meßpunkte für die relative Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma_s(\omega, T)_{\text{rel}}$ in der 0ten und 1ten Quellungsstufe für die Mg- und Sr-Vermikuliteinkristalle bei den Grenztemperaturen gezeigt. Die oberen Temperaturen liegen für die 0te Quellungsstufe für beide Kristalle bei 95° C und für die 1te Stufe beim Mg-Vermikulit bei 45° C und bei der Sr-Verbindung bei 40° C. Auf die vorne beschriebene Weise (siehe S. 120) sind an die Meßpunkte jedes Hydrationszustandes in den beiden Grenztemperaturen rechnerisch Geraden (nur im doppelt logarithmischen Maßstab) nach der folgenden Formel angepaßt:

$$\sigma(\omega, T) = \beta_T^{\alpha_T} \cdot \nu^{\alpha_T} \quad \text{IX.5.1}$$

Die Geraden bei 25° C liegen für jede Verbindung parallel. Die Linien für eine bestimmte Quellungsstufe scheinen sich bei Frequenzen unter 100 Hz bald zu schneiden. Dies braucht physikalisch nichts zu bedeuten. Denn die angepaßten Geradenscharen stellen nur ein Hilfsmittel für die rechnerische Auswertung dar und lassen keinesfalls eine Extrapolation auf Leitfähigkeitswerte außerhalb des gemessenen Frequenzintervalls zu.

Die Leitfähigkeiten nehmen mit steigender Temperatur zu, d.h. die hydratierten Einkristalle der glimmerartigen Schichtsilicate zeigen senkrecht zu den Silicatschichten einen negativen Temperaturkoeffizienten (NTC) des spezifischen Widerstandes. Dieser Effekt kann nicht apparativ vorgetäuscht werden: wäre z.B. während der Abkühlung eine Adsorption von Wassermolekülen zur nächsthöheren Quellungsstufe erfolgt, so hätte sich ein positiver Temperaturkoeffizient des Widerstandes ergeben.

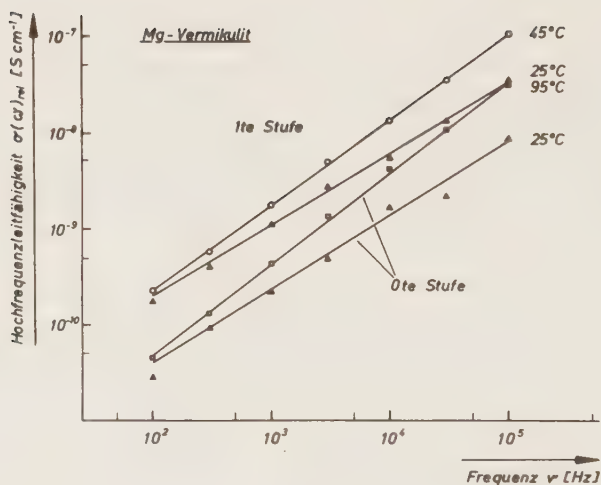


Abbildung 53 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der relativen Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma'(\omega)_{rel}$ für Mg-Vermikulit in der 0ten und in der 1ten Quellungsstufe (Anh. VII.1)

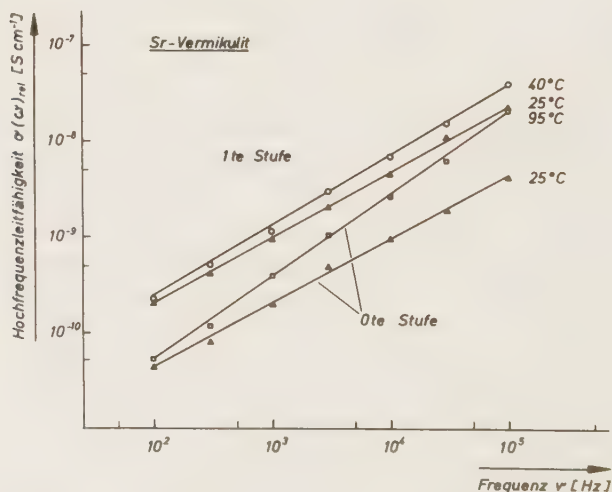


Abbildung 54 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der relativen Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma'(\omega)_{rel}$ für Sr-Vermikulit in der 0ten und in der 1ten Quellungsstufe (Anh. VII.2)

	Ote Stufe	1te Stufe
Mg-Vermi- kulit	α_{25} 0,767	α_{25} 0,767
	$\lg \beta_{25}$ -15,58	$\lg \beta_{25}$ -14,72
	α_{95} 0,945	α_{45} 0,889
	$\lg \beta_{95}$ -12,85	$\lg \beta_{45}$ -12,82
Sr-Vermi- kulit	α_{25} 0,672	α_{25} 0,672
	$\lg \beta_{25}$ -17,43	$\lg \beta_{25}$ -16,41
	α_{95} 0,866	α_{40} 0,743
	$\lg \beta_{95}$ -13,89	$\lg \beta_{40}$ -14,98

Tabelle 10 Konstanten α_T und $\lg \beta_T$ der an die Meßpunkte der Abb. 53 und 54 angepaßten Geraden

In Tab. 10 sind die Konstanten α_T und $\lg \beta_T$ angegeben. Aus diesen lassen sich nach Formel IX.4.3 zwei weitere m_1 -Werte für Vermikulit bestimmen, nämlich

$$\begin{aligned} m_1 &= 4,58 \quad \text{für Mg-Vermikulit} \\ \text{und} \quad m_1 &= 4,85 \quad \text{für Sr-Vermikulit.} \end{aligned}$$

Diese stimmen mit den in Tab. 9 ermittelten gut überein. Formel IX.5.1 für eine Quellungsstufe eines bestimmten Kristalls läßt sich umschreiben:

$$\sigma(\omega, T) = \beta_T^{\alpha_T} \cdot f(\omega, T) = k'(T) \cdot f(\omega, T) \quad \text{VII.4.5}$$

Damit ist sie in formaler Übereinstimmung mit Gleichung VII.4.5 aus dem Kapitel über eine spezielle Bestimmungsmethode von A (siehe S.68). Damit gilt nach Gleichung VII.4.6 die folgende Auswertformel für A:

$$A = 2,3 K \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{\beta_{T_2}^{\alpha_{T_2}}}{\beta_{T_1}^{\alpha_{T_2}}} \quad \text{IX.5.2}$$

Die sich daraus ergebenden Aktivierungsenergien A sind in Tab. 11 zusammengefaßt. Sie sind von der Quellungsstufe und der Natur des Zwischenschichtkations innerhalb der Fehlergrenzen (siehe S. 135) unabhängig. Der Mittelwert beträgt $A = 2,3 \text{ kcal/Mol}$.

Stufe	Mg-Vermikulit A(kcal/Mol)	Sr-Vermikulit A(kcal/Mol)
0te	-1,86	-2,22
1te	-2,22	-2,84

Tabelle 11 Aktivierungsenergien A für Mg- und Sr-Vermikulit in der 0ten und 1ten Quellungsstufe

X. Fehlerdiskussion

X.1 Fehler in der Meßfrequenz ν , im Realteil $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität und im dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$

Diese Fehler hängen im wesentlichen von der Genauigkeit der geometrischen Vakuumkapazität C_G , vom Einfluß des Streufeldes am Rande des Meßkondensators (siehe S. 88) und von der rein apparativen Genauigkeit der Dekameter DK05 und DK06 ab.

Der Absolutfehler in der Frequenz ν ist für beide Geräte kleiner als $\pm 0,5\%$.

Mit DK05 erreicht man einen relativen Fehler in der gemessenen Kapazität C , der kleiner als $\pm 0,1\%$ ist. In $\epsilon'(\omega)$ wird sich jedoch ein Absolutfehler von etwa $\pm 1\%$ ergeben. Für $\tan \delta$ wird vom Hersteller ein Fehler von weniger als $\pm 2\%$ über den ganzen Frequenzbereich angegeben. Diese günstigen Fehlergrenzen werden jedoch nur erreicht, wenn das Gerät gut geerdet ist und wenn die Meßzelle so abgeschirmt ist, daß der Einfluß von Fremdfeldern ausgeschlossen ist.

Mit DK06 erreicht man einen Absolutfehler in der Kapazität C , der kleiner als $\pm 0,5\%$ ist. Da der Wert von $\epsilon'(\omega)$ sich aus einer Messung (Bestimmung von C_{H1}) und einer Eichung (Bestimmung von C_Z) ergibt, ist der apparative Fehler in $\epsilon'(\omega)$ ebenfalls mit etwa $\pm 1\%$ anzusetzen. Für $\tan \delta$ wird vom Gerätehersteller je nach Meßbereich ein Fehler von $\pm 3\%$ bis zu $\pm 10\%$ angegeben. Diese Fehlergrenzen werden jedoch nur erreicht, wenn der Abgleich am Braun'schen Rohr für $\epsilon'(\omega)$ einen waagrechten Strich ergibt und derjenige für $\tan \delta$ am Röhrenvoltmeter bei exakter Mittelstellung des Zeigers erfolgt.

X.2 Fehler in der Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma(\omega)$

Nach Formel VI.4.6 bzw. VII.2.2 gilt für die Auswertformel der Hochfrequenzleitfähigkeit

$$\sigma(\omega) \sim v \cdot \varepsilon'(\omega) \cdot \tan \delta$$

Daraus ergibt sich aus den vorher genannten Einzelfehlern in der Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma(\omega)$ ein mittlerer quadratischer Fehler von $\pm 1\%$ für die Messungen mit dem NF-Dekameter DK05 bei niederen Frequenzen und ein solcher von $\pm 1,7\%$ für die Messungen mit dem Multi-Dekameter DK06 bei hohen Frequenzen.

X.3 Fehler in den m-Werten

Hier müssen zwei Fehlerbeiträge diskutiert werden:

Einmal sind dies apparative Fehler im Quotienten der Hochfrequenzleitfähigkeit nach Formel IX.4.3. Diese erhält man ganz einfach aus dem doppelten mittleren quadratischen Fehler von $\sigma(\omega)$. Er ergibt sich sowohl für den m_1 -Wert als auch für den m_2 -Wert zu $\pm 2,7\%$.

Die Fehler durch die Nichtberücksichtigung des Beitrages der Verschiebungspolarisation in den Silicatschichten zur Polarisierbarkeit α zur Hochfrequenzleitfähigkeit in den verschiedenen Hydrationszuständen nach Formel VII.4.3 sind sehr schwierig abzuschätzen.

In Kapitel VII.3 wurde gezeigt, daß man mit der Einkristallmethode senkrecht zu den Silicatschichten im wesentlichen die Eigenschaften des hydratierten Zwischenschichtraumes mißt. In diesem speziellen System kann sich die Polarisierbarkeit nur additiv aus einem scheinbaren Beitrag durch die Hochfrequenzleitfähigkeit und dem elektronischen Beitrag zusammensetzen (vergl. Abb.7). Subtrahiert man von den Leitfähigkeiten σ_0 , σ_1 und σ_2 der verschiedenen Quellungsstufen die Leitfähigkeit σ_{tr} der trockenen Kristalle, so sollte im wesentlichen die reine Leitfähigkeit des hydratisierten Zwischenschichtraumes übrig bleiben, denn bei der Quellung bleiben die Silicatschichten nahezu unverändert. Für die trockenen Kristalle war $\Delta(F \times G)$ in Skalenteilen von DK05 bereits so klein, daß es meist nicht meßbar war. Es war deshalb nicht möglich, $\tan \delta$ und damit formal σ_{tr} anzugeben, um es von σ_s abziehen.

Im folgenden wird eine Abschätzung dieses Fehlers bei 10^2 Hz und 10^5 Hz versucht. Es genügt, eine Abschätzung für die wasserärmste und deshalb mit dem größten Fehler behaftete 0te Quellungsstufe durchzuführen, denn mit Hilfe der bekannten m-Werte erhält man den Fehler für die 1te und 2te Quellungsstufe automatisch. Außerdem genügt es, hier anzugeben:

$$\begin{aligned}\sigma &\sim \Delta (F \times G), \text{ da gilt} \\ \sigma &\sim \Delta (F \times G) \sim \text{tg } \delta \cdot \varepsilon' (\omega)\end{aligned}$$

bei konstanter Frequenz ν .

Für Mg-Vermikulit:

$$\begin{aligned}10^2 \text{ Hz:} \quad \sigma_{tr} &\sim 1,5 \cdot 10^{-6} \\ \sigma_0 &\sim 5,4 \cdot 10^{-5} \\ \text{Fehler in } \sigma_0 &\pm 2,8\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}10^5 \text{ Hz:} \quad \sigma_{tr} &\sim (0,05 \cdot 10^{-8}) \\ \sigma_0 &\sim (0,2 \cdot 10^{-8}) \\ \text{Fehler in } \sigma_0 &\text{ nicht angebar, da beide Werte} \\ &\text{noch kleiner als die Abweichung von } \pm 2\% \text{ für DK05}\end{aligned}$$

Für Ca-Vermikulit:

$$\begin{aligned}10^2 \text{ Hz:} \quad \sigma_{tr} &\sim 2 \cdot 10^{-6} \\ \sigma_0 &\sim 5,3 \cdot 10^{-5} \\ \text{Fehler in } \sigma_0 &\pm 3,8\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}10^5 \text{ Hz:} \quad \sigma_{tr} &\sim (0,1 \cdot 10^{-8}) \\ \sigma_0 &\sim (0,7 \cdot 10^{-8}) \\ \text{Fehler in } \sigma_0 &\text{ nicht angebar.}\end{aligned}$$

Für Sr-Vermikulit:

$$\begin{aligned}10^2 \text{ Hz:} \quad \sigma_{tr} &\sim 2 \cdot 10^{-6} \\ \sigma_0 &\sim 1,4 \cdot 10^{-5} \\ \text{Fehler in } \sigma_0 &\pm 14,3\%\end{aligned}$$

$$10^5 \text{ Hz: } \begin{aligned} \sigma_{tr} &\sim (0,2 \cdot 10^{-8}) \\ \sigma_o &\sim 0,9 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

Fehler in σ_o nicht angebar

Für Sr-Batavit:

$$10^2 \text{ Hz: } \begin{aligned} \sigma_{tr} &\sim 0,7 \cdot 10^{-6} \\ \sigma_o &\sim 4,5 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Fehler in $\sigma_o \pm 1,5 \%$

$$10^5 \text{ Hz: } \begin{aligned} \sigma_{tr} &\sim (0,1 \cdot 10^{-8}) \\ \sigma_o &\sim 0,4 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

Fehler in σ_o nicht angebar

Daraus wird klar, daß man diesen Fehler nur für die niederen Frequenzen abschätzen kann. Er ist dann im Mittel anzusetzen:

für die Ote Quellungsstufe mit $\pm \sqrt{2,8 \cdot 3,8 \cdot 14,3 \cdot 1,5}$,
also mit $\pm 3,9\%$,

für die 1te Quellungsstufe bei $m_1 = 5$ mit $\pm 0,8 \%$,

für die 2te Quellungsstufe bei $m_2 = 2$ mit $\pm 0,4 \%$.

Diese Fehler in der Hochfrequenzleitfähigkeit σ_s haben für alle Quellungsstufen gleiches Vorzeichen. Für die m-Werte ergeben sich deshalb folgende Fehler:

für den m_1 -Wert: $\pm (3,9 - 0,8) \% = \pm 3,1 \%$,

für den m_2 -Wert: $\pm (0,8 - 0,4) \% = \pm 0,4 \%$.

Daraus ergibt sich folgender mittlerer quadratischer Gesamtfehler für die m-Werte:

für den m_1 -Wert: $\pm 2,9 \%$,

für den m_2 -Wert: $\pm 1,0 \%$.

X.4 Fehler in den Aktivierungsenergien A

Die Auswertformel IX.5.2 für die Aktivierungsenergien A kann für die Fehlerdiskussion vereinfacht geschrieben werden:

$$A \sim T_1 \cdot T_2 / \Delta T \lg \delta$$

Da die Fehler in T_1 und T_2 bei den Meßtemperaturen bei einer Temperaturabweichung von $\pm 0,3^\circ \text{C}$ (siehe S. 74) unerheblich sind, gilt:

$$A \sim 1 / \Delta T \lg \delta$$

Daraus folgt durch einfache Rechnung und durch Einsetzen der Größenordnung von δ :

$$\Delta A / A = 5 \cdot \Delta \delta / \delta$$

Der Fehler in δ ist etwa genauso groß wie der des m_1 -Wertes, also $\pm 2,9\%$. Daraus ergibt sich für den Fehlerbeitrag von δ zu A ein Wert von $\pm 14,5\%$.

Der Fehlerbeitrag von ΔT zu A muß mit etwa $\pm 3\%$ angesetzt werden.

Dadurch ergibt sich ein Gesamtfehler in den Aktivierungsenergien A von etwa $\pm 18\%$.

X.5 Fehler in der Zahl der isolierten Wassermoleküle N_w und in der nach dem statistischen Modell der Ladungsverteilung bestimmten Schichtladung x

Nach Formel XI.5.1 gilt für die experimentelle Zahl der isolierten Wassermoleküle N_w in der Otten Quellungsstufe:

$$m_1 = (N_w + 2) / N_w \quad \text{XI.5.1}$$

Daraus folgt durch einfache Berechnung und durch Einsetzen der Größenordnung von m_1 :

$$\Delta N_w / N_w \approx \Delta m_1 / m_1$$

Für die nach dem statistischen Modell der Ladungsverteilung bestimmten Schichtladungen x kann natürlich nur der experimentelle Fehler durch N_w angegeben werden. Der Zusammenhang zwischen N_w und x ist recht kompliziert. Man sieht jedoch in Abb. 60, daß die Ablesung der Schichtladungen im linearen Teil der Beziehung erfolgt. Deshalb gilt:

$$\Delta x / x \approx \Delta N_w / N_w$$

Dies bedeutet, daß die Zahl der isolierten Wassermoleküle in der Otten Quellungsstufe N_w und die Schichtladung x mit etwa dem gleichen Fehler wie m_1 , also mit $\pm 2,9\%$, behaftet sind.

X.6 Zusammenstellung der experimentellen Fehler

Temperatur T	$\pm 0,3^\circ \text{C}$
Frequenz ν	$\pm 0,5\%$
Realteil $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität	$\pm 1\%$
dielektrischer Verlustfaktor $\text{tg } \delta$	$\pm 2\%$ bis $\pm 10\%$
Hochfrequenzleitfähigkeit $\sigma(\omega)$	$\pm 1\%$ bis $\pm 1,7\%$
m_1 -Wert	$\pm 2,9\%$
m_2 -Wert	$\pm 1\%$
Aktivierungsenergie A	$\pm 18\%$
experimentelle Zahl der Wassermoleküle N_w	$\pm 2,9\%$
experimentelle Schichtladung x	$\pm 2,9\%$

XI. Diskussion

XI.1 Deutung der Dielektrizitätskonstanten der trockenen Verbindungen durch Verschiebungspolarisation

Die Dielektrizitätskonstanten für die vollständig dehydrierten Kristalle liegen bei einem Mittelwert von $\epsilon = 2,70$. Da sie unabhängig von der Art des Kristalls und der Natur des Zwischenschichtkations sind (siehe S. 99), ist ϵ eine reine Eigenschaft der Silicatschichten. Deren Struktur (siehe S. 17) enthält keine beweglichen Ionen oder polaren Baugruppen. Der Beitrag zu ϵ kann nur von Verschiebungspolarisation, also von einer Polarisierung der Elektronenhüllen herrühren. Die Zahl der Elektronen der Zwischenschichtkationen ist gegenüber der der Silicatschichten viel zu gering, um einen merklichen Beitrag zu liefern. Diese Deutung wird durch die geringe Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bestätigt (siehe IX.1 und S. 99).

Da Elektronenresonanzen erst im optischen Bereich beginnen (siehe Abb. 7), tritt bis zu 10^7 Hz natürlich noch keine Dispersion auf. Man befindet sich im quasioptischen Bereich. Hier gilt die Maxwell-Beziehung $\epsilon = n^2$ mit dem Brechungsindex n . Deshalb können die Messungen des Brechungsindex an verschiedenen glimmerartigen Silicatschichten von MEHLER (54) und von A. WEISS, SCHOLZ und U. HOFMANN (69) zum Vergleich herangezogen werden: Die Präparate wurden im trockenen Zustand eingesetzt. Der Brechungsindex wurde unter Verwendung von α -Bromnaphthalin und einem Gemisch höherer Kohlenwasserstoffe als Einbettungsflüssigkeit nach der Indirektmethode bestimmt. Die Tab. 12 zeigt diese Werte für n und n^2 und einige weitere im Vergleich zu $\sqrt{\epsilon}$ und ϵ aus den eigenen Messungen. Hierbei ist der Einfluß des Eisengehaltes und der Schichtladung der verschiedenen Verbindungen zu berücksichtigen. Trotzdem zeigt sich eine gute Übereinstimmung von n^2 und ϵ bzw. von $\sqrt{\epsilon}$ und n .

Präparat	$x(e_o/FE)$	n	n^2	
Beidellit 2 (Unterrupsroth)	0,43	1,50 (54)	2,25	Pulver
Nontronit (Bayern)	0,53	1,61 (54)	2,60	Pulver
Saponit (Groschlattengrün)	0,57	1,50 (69)	2,25	Pulver
Vermikulit (Kropfmühl)	0,67	1,55 (69)	2,35	Pulver
Batavit (Kropfmühl)	0,67	1,57 (67)	2,46	Einkristall
trioktaedr. Illit (Kropfmühl)	0,67	1,57 (69)	2,46	Pulver
Llano-Vermikulit (Texas) ¹⁾	0,72 (42)	1,53 (62)	2,34	Einkristall
Phlogopit		1,60 (69)	2,56	Pulver
		$\overline{TE}$	ϵ	
YR-Vermikulit (Australien)	0,55 (42)	1,64	2,70	Einkristall

1) Die Autoren geben die Schichtladung mit $0,82 e_o/FE$ an (62). Dieser Wert ist sicherlich zu hoch.

Tabelle 12 Werte von n und n^2 im Vergleich zu $\overline{TE}$ und ϵ für verschiedene trockene Verbindungen

XI.2 Einige Bemerkungen zum Hydrationsmechanismus

Die isolierten Wassermoleküle in den nicht von Zwischenschichtkationen besetzten pseudohexagonalen Löchern der Oten Quellungsstufe sitzen außerhalb der Hydrationsosphäre der Kationen. Ihre Bindung an die Sauerstoffatome der Tetraederschicht stellt eine reine Hydratation der Silicatschichten dar. Deshalb ist es bemerkenswert, daß die relativen Wasserdampfpartialdrucke, bei denen die Ote Stufe aufgebaut wird, deutlich von der Natur des Zwischenschichtkations abhängen. Sie sind für Mg am niedrigsten und für Ba am höchsten (siehe Tab. 5). Diese kinetische Hemmung ist bei der Dehydratation nicht deutlich zu beobachten. Der Dampfdruck, bei der die Hydratation beginnt, ist umso kleiner, je größer die Hydrationsenthalpie des freien Kations in der Lösung ist. Da die Gitterplätze der isolierten Wassermoleküle außerhalb der eigentlichen Hydrationsosphäre der Zwischenschichtkationen liegen, bedeutet dies, daß die Aktivierungsenergie der Diffusion der Wassermoleküle durch die Kationen beeinflusst wird.

Während der Bildung der 1ten und der 2ten Quellungsstufe konnten keine Zwischenwerte des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der dielektrischen Permeabilität und des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$ beobachtet werden, obwohl in vielen Fällen der Wassergehalt größer als der der nächst niedrigen Quellungsstufe gewesen sein mußte (siehe S. 28). Da dies nur Wassermoleküle der ersten Sorte sein konnten, die an das Zwischenschichtkation stark und direkt gebunden sind (siehe S. 27), war höchstwahrscheinlich die Feldstärke von 0,25 kV/cm zu niedrig, um eine Orientierung dieser Wassermoleküle im elektrischen Feld zu erzwingen. Es ist möglich, daß die quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicate eine Modellschicht darstellen, an denen sich wie beim Wien-Effekt in wässrigen Elektrolyten und im isotropen Festkörper durch Messung der Feldstärkeabhängigkeit der Leitfähigkeit wertvolle Informationen über die Hydratation der Zwischenschichtkationen im anisotropen Medium gewinnen lassen.

Sobald die Quellungsstufe ganz ausgebildet ist, d.h. das Wasser der zweiten Sorte (siehe S. 26) eingebaut ist, setzt der

hochfrequenzleitfähigkeitsmechanismus ein, an dem alle Wassermoleküle einer Quellungsstufe mit einem bestimmten Gewicht teilnehmen (siehe S. 150).

Dies ist in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Beobachtungen und den Ergebnissen der NMR- und IR-Spektroskopie (siehe S. 27).

XI.3 Deutung der hohen statischen und Niederfrequenzdielektrizitätskonstanten

Für den Zwischenschichtraum der hydratierten glimmerartigen Schichtsilicate wurde aus der Niederfrequenzdielektrizitätskonstanten eine statische Dielektrizitätskonstante ϵ von etwa 100 extrapoliert (siehe S. 107). Sie ist genauso groß wie die des Eises. Diese hohe Dielektrizitätskonstante kann in Eis nicht durch einen ionischen Defektmechanismus erklärt werden. Dies vermag erst die Orientierungsdefekttheorie von BJERRUM (siehe S. 42).

Bei diesen Messungen mit dem elektrischen Feldvektor parallel zur Schichtnormalen kommt ein ionischer Defektmechanismus sowieso nicht in Frage (siehe S. 44). Deshalb liegt es nahe, einen Orientierungsdefektmechanismus innerhalb der Struktur des innerkristallinen Wasser zu erklären, der neben der hohen statischen Dielektrizitätskonstanten auch die Hochfrequenzleitfähigkeit erklären kann.

XI.4 Deutung des Leitfähigkeitsmechanismus und der Aktivierungsenergien durch strukturelle L-Defekte als reine Eigenschaften des innerkristallinen Wassers

Bevor der Hochfrequenzleitfähigkeitsmechanismus im Detail gedeutet wird, sollen in diesem ersten Abschnitt kurz die wichtigsten Phänomene aufgezählt werden (vergl. auch S. 45): Es soll gezeigt werden, daß die für die 0te und die 1te Quellungsstufe gemessenen Aktivierungsenergien A von 2,3 kcal/Mol die Aktivierungsenergie der Diffusion struktureller L-Defekte ist. Diese wandern im elektrischen Feld durch molekulare Rotations-

schritte von Wasserdipolen und verursachen dadurch eine Hochfrequenzleitfähigkeit. Der Wanderungsmechanismus ist der gleiche wie bei der Diffusion von D- und L-Defekten durch das Eisgitter nach der Defekttheorie von BJERRUM. Jedoch sind hier strukturelle L-Defekte nicht mit D-Defekten gekoppelt. Sie sind durch ein Defizit an Protonen im Zwischenschichtraum vorgebildet und entstehen nicht erst infolge der Temperaturbewegung. Deshalb gilt für sie $E_A = A$. Der Leitfähigkeitsmechanismus ist anisotrop. Er wurde nur bei einer Orientierung des elektrischen Feldes senkrecht zu den Silicatschichten nachgewiesen. Da in dieser Richtung in der ersten Quellungsstufe die Diffusion nach zwei kooperativen Orientierungsschritten an den "isolierenden" Silicatschichten beendet ist, findet man keine Debye'sche Absorption wie in Eis bei 10^4 Hz. Eine solche kann erst für 10^{11} Hz vorhergesagt werden.

Leider gibt es bis heute noch keine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse für die monomolekulare Wasserschicht der 1ten Quellungsstufe in höher geladenen glimmerartigen Schichtsilicaten. In Kapitel IV.4 wurden zwei Strukturmodelle, nämlich das von HENDRICKS und JEFFERSON und das von MACEY beschrieben. In allen Strukturmodellen sind die Wassermoleküle mittels Wasserstoffbrückenbindungen an die äußeren Sauerstoffatome der Tetraederschicht der Silicatschichten gebunden. Der Hälfte dieser "Bindungen" fehlt jedoch das dazwischen liegende Proton, da von der "Oberfläche" der Silicatschichten her keine Protonen (vergl. Abb. 1) in die Gesamtbilanz Sauerstoffatome-Protonen eingebracht werden. Genau diese Bindungen ohne Proton sollen als strukturelle L-Defekte bezeichnet werden. Im folgenden sollen sie anhand des Hendricks-Jefferson'schen Strukturmodells für die Monoschicht definiert und ihre Diffusion erläutert werden.

Abb. 3 zeigt einen H_2O -Sechsring als Ausschnitt aus der Hendricks-Jefferson'schen Struktur. Der Blick auf die Bildebene erfolgt in Richtung der Schichtnormalen. Die ebene Wasserschicht ist hier über einer darunter liegenden Silicatschicht gezeichnet, deren Tetraeder flächig angedeutet sind. Jedes Wassermolekül hat mindestens drei Wasserstoffbrückenbindungen zu den

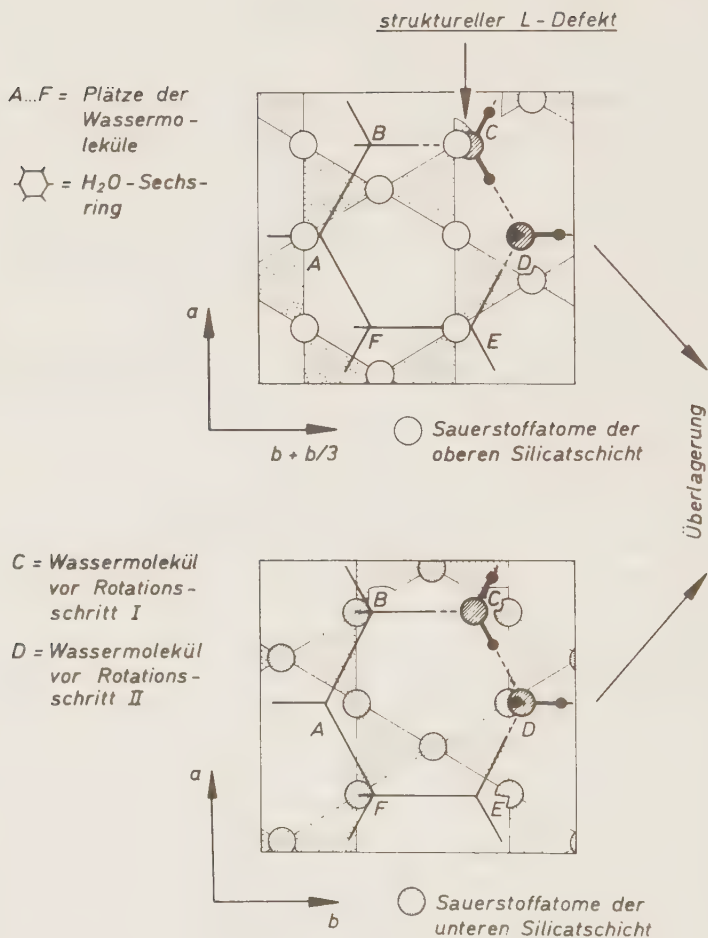


Abbildung 55 Zur Definition der strukturellen L-Defekte an Hand des Hendricks-Jefferson'schen Strukturmodells für eine monomolekulare innerkristalline Wasserschicht. Im unteren Bild liegt ein H₂O-Sechsring über der unteren Silicatschicht und im oberen Bild unter der um $b/3$ verschobenen oberen Silicatschicht. Ein struktureller L-Defekt liegt z.B. bei Wassermolekül C zur oberen Silicatschicht vor.

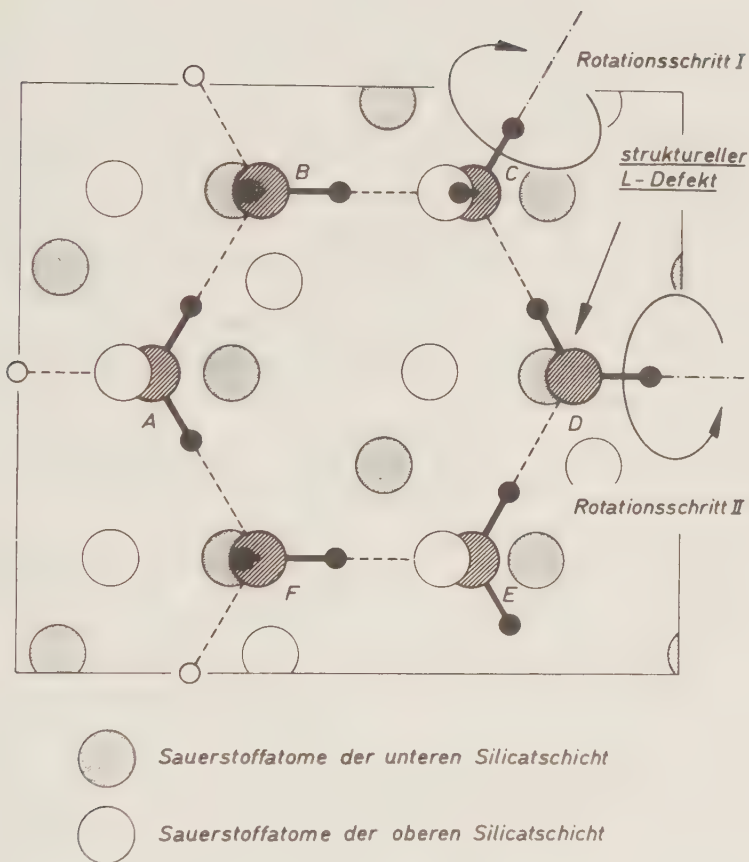


Abbildung 56 Überlagerung der beiden Teilbilder von Abb. 55, nachdem die Wassermoleküle D und C zwei Rotationsschritte I und II durchgeführt haben. Dadurch ist der strukturelle L-Defekt von der oberen Silicatschicht zur unteren Silicatschicht nach Wassermolekül D diffundiert.

Sauerstoffatomen benachbarter Wassermoleküle ausgebildet. Die Hälfte aller Wassermoleküle zeigt in dieser speziellen Momentaufnahme eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung zu einem Sauerstoffatom der darunter liegenden Silicatschicht. Eine Hälfte der Wassermoleküle ist also nur dreibindig ohne Bindung zur Silicatschicht, die andere Hälfte ist vierbindig mit einer Brückenbindung zur Silicatschicht.

Im unteren Teil von Abb. 55 wird dieses Bild leicht modifiziert wiedergegeben. Die äußeren Sauerstoffatome der unteren Silicatschicht sind hier als dunkle Kreise gezeichnet. Der H_2O -Sechsring ist nur als Sechseck angedeutet, und die Plätze der einzelnen Wassermoleküle sind mit A bis F bezeichnet. Somit sind B, D, F die Gitterplätze der vierbindigen Wassermoleküle und A, C, E die Plätze der dreibindigen Wassermoleküle. Damit die Zeichnung übersichtlich bleibt, wurde lediglich ein einziges Wassermolekül D von den vierbindigen und ein Wassermolekül C von den dreibindigen eingezeichnet. D zeigt also in dieser Momentaufnahme - wie auch B und F - eine Wasserstoffbrückenbindung zur unteren Silicatschicht.

Im oberen Teil von Abb. 55 findet sich derselbe H_2O -Sechsring unverändert wieder. Anstelle der darunter liegenden Silicatschicht sind jedoch die äußeren Sauerstoffatome der oberen darüber liegenden Silicatschicht mit einer Verschiebung um $b/3$ als helle Kreise eingezeichnet. Man erkennt, daß über dem vierbindigen Wassermolekül D kein Sauerstoffatom der oberen Silicatschicht zu liegen kommt. Dagegen befindet sich nun über dem dreibindigen Wassermolekül C ein Sauerstoffatom der oberen Silicatschicht. Für eine Wasserstoffbrückenbindung steht jedoch kein Proton mehr zur Verfügung. Das Wassermolekül C muß dreibindig bleiben. Dieses Fehlen eines Protons zwischen dem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls und dem korrespondierenden Sauerstoffatom der Silicatschicht wird hier in Analogie zu den D- und L-Defekten nach BJERRUM (siehe S. 41) struktureller L-Defekt genannt. Ein solcher liegt in Abb. 55 außer bei C auch bei A und E zur oberen Silicatschicht hin vor. Tatsächlich werden jedoch im Mittel gleich viele strukturelle L-Defekte zur oberen wie zur unteren Silicatschicht gehören, da

sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellen wird. Die Gesamtzahl der strukturellen L-Defekte bleibt jedoch immer gleich der halben Zahl der Wassermoleküle der 1ten Quellungsstufe.

In Abb. 56 wird eine Überlagerung der beiden Teilbilder von Abb. 55 gezeigt. Der H_2O -Sechsring ist diesmal komplett gezeichnet. Es wurden nur die äußeren Sauerstoffatome der Tetraederschichten der oberen und der unteren Silicatschicht eingezeichnet. Die Orientierung der Wassermoleküle A und B sowie die von E und F bleibt unverändert gegenüber der in Abb. 3 und 55. Die Wassermoleküle C und D nehmen jedoch eine andere Lage ein, nämlich die Orientierung, die sie nach zwei sukzessiven Rotationsschritten I und II um die in die Abb. 56 eingezeichneten O-O-Achsen benachbarter Wassermoleküle einnehmen. Ein solcher Dipolrotationsschritt kann durch ein elektrisches Feld oder auch durch die Temperaturbewegung verursacht werden.

Der Rotationsschritt I betrifft das dreibindige Wassermolekül bei C. Dadurch wird das ursprünglich zwischen C und D liegende Proton nach oben in den strukturellen L-Defekt gedreht, der damit beseitigt ist. Dafür entsteht jedoch kurzzeitig ein neuer, viel gravierenderer L-Defekt zwischen den Wassermolekülen C und D, zwischen denen eine stärkere Brückenbindung herrscht als zu den Silicatschichten (siehe S. 26). Ist der Rotationsschritt I unter dem Einfluß eines polarisierenden elektrischen Feldes erfolgt, so muß unter dem Einfluß dieses Feldes das nun ebenfalls dreibindige Wassermolekül bei D einen nachfolgenden schnellen Rotationsschritt II durchführen. Dadurch wird dessen Bindung zur unteren Silicatschicht gebrochen und das Proton in den L-Defekt zwischen C und D gedreht. Damit ist ein neuer struktureller L-Defekt bei D zur unteren Silicatschicht entstanden: der strukturelle L-Defekt ist mittels zweier schneller kooperativer molekularer Orientierungsschritte von der oberen zur unteren Silicatschicht diffundiert. Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes senkrecht zu den Silicatschichten können je nach absoluter Temperatur T - in Abhängigkeit vom thermodynamischen Zustand des Zwischenschicht- raumes - die strukturellen L-Defekte bei A und E abweichend

von der Darstellung in Abb. 56 ebenfalls zur unteren Silicatschicht diffundieren (zu den Wassermolekülen B und F). Damit ist ein Teil der strukturellen L-Defekte polarisiert.

Unter dem Einfluß eines elektrischen Wechselfeldes der Frequenz ν erfolgt diese Polarisation der strukturellen L-Defekte im Rhythmus von ν . Dadurch wird die in diesen Experimenten nachgewiesene Hochfrequenzleitfähigkeit verursacht.

Nach dem Abschalten des elektrischen Feldes wird die Polarisation der strukturellen L-Defekte eine gewisse Zeit bestehen bleiben. Dies ist ein Modellfall für eine Informationsspeicherung in einem metastabilen Zustand: Die Information kann beim Wiedereinschalten des elektrischen Feldes abgerufen werden. Vergessen ist sie, wenn sich unter dem Einfluß der Temperaturbewegung wieder eine statistische Verteilung der strukturellen L-Defekte bezüglich der oberen und der unteren Silicatschicht eingestellt hat.

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Hochfrequenzleitfähigkeitsmechanismus mit der Diffusion von strukturellen L-Defekten vollständig beschrieben. Man sollte jedoch nicht vergessen, daß tatsächlich Protonen einen Platzwechsel durchführen. In Kapitel VII.4 war zur Ableitung der Auswertformel ein einfacher Platzwechselmechanismus für ein Proton im Festkörper diskutiert worden. In Abb. 11 wurde demonstriert, daß ein Platzwechsel durch die Absenkung des Aktivierungsberges A infolge eines äußeren elektrischen Feldes möglich wird. Nur wenn dieses einfache Potentialmodell auch für die Diffusion der strukturellen L-Defekte in einer Richtung senkrecht zu den Silicatschichten in der monomolekularen Wasserschicht der 1ten Quellungsstufe glimmerartiger Schichtsilicate gültig bleibt, erhalten die danach bestimmten Aktivierungsenergien A eine Bedeutung als Aktivierungsenergie der Diffusion struktureller L-Defekte. Dies soll im folgenden untersucht werden:

In Abb. 57 ist in einem Schnitt parallel zur Schichtnormalen eine schematische Darstellung der Platzwechselvorgänge durch zwei Rotationsschritte von Wasserdipolen des innerkristallinen Wassers gegeben: anstelle der Orte elektronegativer Atome

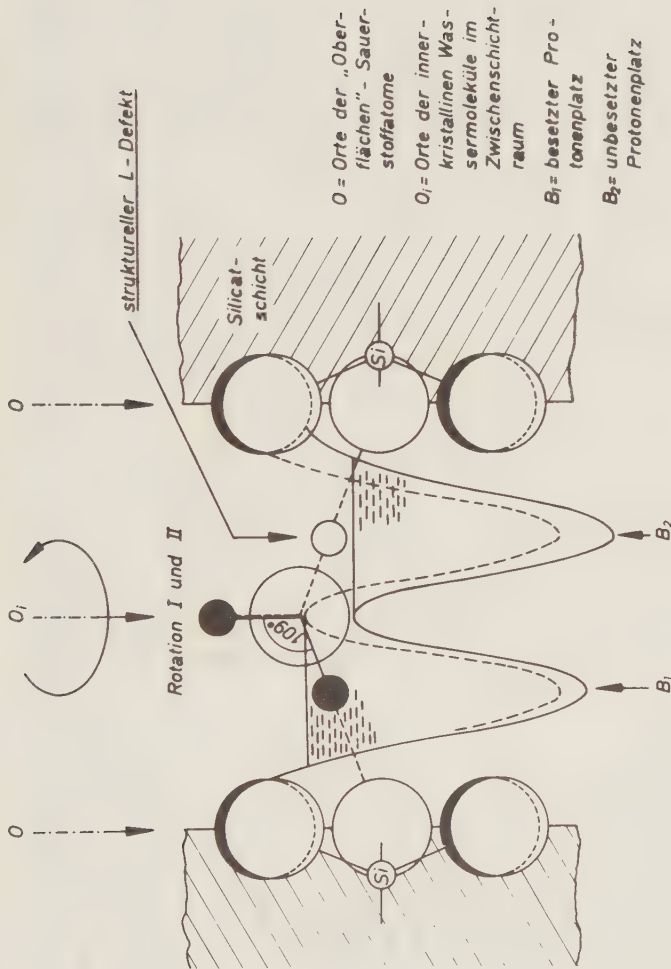


Abbildung 57 Schematische Darstellung des Platzwechsels eines Protons durch zwei Rotationsschritte von Wassermolekülen im elektrischen Feld am Modell des innerkristallinen Wassers eines glimmerartigen Schichtsilicates in der 1ten Quellungsstufe. Der unbesetzte Protonenplatz stellt einen strukturellen L-Defekt dar.

(rechts und links in Abb. 11) treten in Abb. 57 die äußeren Sauerstoffatome der SiO_4 -Tetraederschicht der Silicatschichten ("Oberflächen"-Sauerstoffatome O). In der Schichtzwischenraummitte liegen die Wassermoleküle (Orte innerkristalliner Wassermoleküle) nach dem Hendricks-Jefferson-Modell in einer Ebene. Damit ist formal der gleiche Potentialverlauf und die gleiche Absenkung des Aktivierungsberges unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wie in Abb. 11 gegeben (ausgezogenen Potentialkurve in Abb. 57). Die Wassermoleküle C und D der Abb. 55 (und 56) sind hier in Richtung C-D übereinander geschoben. Außerdem wurden die Rotationsachsen für die Rotationsschritte I und II durch eine Drehung um 60° des Wassermoleküls C in der ab-Ebene zur Deckung gebracht. Daher erübrigt sich eine Verschiebung der Silicatschichten und b/3 zueinander. Die Ausgangssituation ist die vor den Rotationsschritten I und II. Die untere Silicatschicht liegt auf der linken Seite der Abbildung, die obere auf der rechten. Die beiden schwarz gezeichneten Protonen gehören zum Wassermolekül D. Eines davon liegt in der Rotationsachse, das andere besetzt einen Protonenplatz B_1 in der linken Potentialmulde. Es hat eine Wasserstoffbrückenbindung zur unteren Silicatschicht. Zum Wassermolekül C gehört neben dem schwarz gezeichneten Proton in der Rotationsachse ein zweites, das in der Abb. 57 nicht sichtbar in der Ebene des Hendricks-Jefferson-Netzwerkes aus der Bildebene heraussteht. Der unbesetzte Protonenplatz B_2 ist identisch mit einem strukturellen L-Defekt zur oberen Silicatschicht. Es wird durch einen weiß gezeichneten Kreis deutlich gemacht.

Der Potentialverlauf in dieser Momentaufnahme ist so, daß der Übergang eines Protons von B_1 in den strukturellen L-Defekt B_2 möglich erscheint. Dies geschieht auf folgende Weise: Das Wassermolekül C führt den Rotationsschritt I durch. Dadurch klappt dessen außerhalb der Bildebene befindliches Proton in den strukturellen L-Defekt B_2 . Da dieses Proton danach zwischen den Wassermolekülen C und D fehlt, wird der Aktivierungsberg kurzzeitig sogar noch weiter abgesenkt. Daraufhin kann das Wassermolekül D sofort einen kooperativen Rotationsschritt II durchführen, indem das Proton von B_1 in den L-Defekt zwischen C und D geklappt wird. Damit ist der strukturelle L-Defekt

nach B_1 zur linken Seite in der Abb. 57 diffundiert. Diese Abbildung müßte jetzt spiegelverkehrt aussehen. Nach dem Umpolen des elektrischen Feldes kann dieser Ablauf je nach kT von neuem mit umgekehrten Vorzeichen beginnen.

Aus dieser schematischen Betrachtung wird klar, daß die Auswertformeln für die Aktivierungsenergien A VII.4.6 und IX.5.2 nach dem einfachen Potentialmodell auch für diese besonderen Verhältnisse völlig korrekt waren. Demnach ist die Zahl der "Ladungsträger" n_s gleich der Zahl der strukturellen L-Defekte bzw. gleich der Zahl der Protonen, die in einen solchen springen können (siehe S. 146). Die gemessenen Aktivierungsenergien von $E_A = A = 2,3$ kcal/Mol (siehe Tab. 11) müssen also die der Diffusion von strukturellen L-Defekten sein, für die keine Bildungsenergie aufgewendet werden muß. Hieraus erklärt sich die hervorragende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von 2,5 kcal/Mol für die Diffusion eines L-Defektes nach der Defekttheorie von BJERRUM (siehe S. 43).

Nun kann erklärt werden, warum bei diesen Messungen mit dem elektrischen Feldvektor senkrecht zu den Silicatschichten keine Debye'sche Absorption bei etwa 10^4 Hz wie im Eis gefunden wurde. Die damit verbundene Relaxationszeit τ ist ein Maß für die Wartezeit, der ein Wassermolekül im Eisgitter unterliegt, bis ein L- oder D-Defekt durch Diffusion mittels vieler gekoppelter elementarer Dipolorientierungsschritte an seinem Gitterplatz ankommt. Eine solche Kopplung ist in der 1ten Quellungsstufe nur ganz begrenzt über die beiden einzelnen kooperativen molekularen Rotationsschritte gegeben. Dann stoppt der Prozeß an den "isolierenden" Silicatschichten. Die Relaxationszeit für einen einzelnen solchen molekularen Orientierungsschritt, also die für ein dreibindiges Wassermolekül, ist jedoch identisch mit der Relaxationszeit von flüssigem Wasser, die bei etwa 10^{11} Hz liegt. Denn diese wird der molekularen Orientierung der weniger als vierbindigen Wassermoleküle zugeschrieben (siehe S. 41). Somit kann für die quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicate bei einer Messung senkrecht zu den Silicatschichten eine Debye'sche Absorption bei etwa 10^{11} Hz vorhergesagt werden.

Diese oben gebrachten Modellvorstellungen zur Deutung des Hochfrequenzleitfähigkeitsmechanismus sind nicht an das Hendricks-Jefferson'sche Strukturmodell, an dem sie entwickelt wurden, gebunden. Sie gelten für jedes Strukturmodell für das innerkristalline Wasser, das die Sauerstoffatome der Silicatschichten mittels Wasserstoffbrückenbindungen in den Zwischenschicht-raum mit einbezieht, denn dadurch entsteht immer ein Defizit an Protonen. Insofern stellt das innerkristalline Wasser in glimmerartigen Schichtsilicaten eine einzigartige Modells- substanz dar, die es ermöglicht, die Aktivierungsenergie der Diffusion von L-Defekten zu messen.

Für die 2te Quellungsstufe konnten keine Aktivierungsenergien gemessen werden. Alle Strukturmodelle für diesen Hydrationszustand (siehe S. 31) deuten darauf hin, daß jeweils eine dimolekulare Wasserschicht eingebaut ist, die zwei übereinander liegenden ebenen Monoschichten wie in der 1ten Quellungsstufe entspricht. Somit können die oben für die 1te Stufe entwickelten Vorstellungen über den Hochfrequenzleitfähigkeitsmechanismus direkt übertragen werden. Dafür gibt es hinreichend viele Hinweise aus den Messungen: Die Hochfrequenzleitfähigkeit zeigt die gleiche Frequenzabhängigkeit $f(\omega)$ (siehe S. 120) wie für alle anderen Hydrationsstufen eines Kristalls. Alle Quellungsstufen haben gleiches α (siehe S. 120). Für eine dimolekulare Wasserschicht des oben beschriebenen Baus spricht vor allem auch der nahe bei 2 liegende m_2 -Wert (siehe S. 121), denn dies bedeutet, daß sich nach Formel VII.4.3 die Zahl n_s der strukturellen L-Defekte, die am Leitfähigkeitsmechanismus teilnehmen, gegenüber der 1ten Stufe verdoppelt.

Bei der 3ten Quellungsstufe ist alles klar: Isolierte Wassermoleküle (siehe Abb. 19) in den pseudohexagonalen Löchern können nur einzelne schnelle molekulare Orientierungsschritte im elektrischen Feld durchführen. Die Rotationsfreiheit, um einem elektrischen Feldvektor senkrecht zu den Silicatschichten zu folgen, ist ohne weiteres gegeben. Die Aktivierungsenergie A ist dieselbe wie für die 1te Quellungsstufe, nämlich 2,3 kcal/Mol. Der Hochfrequenzleitfähigkeitsmechanismus muß der gleiche wie in der 1ten und 2ten Quellungsstufe sein.

In allen Messungen anderer Autoren (siehe S. 43), die an Preßlingen aus niedergeladenen glimmerartigen Schichtsilicaten durchgeführt wurden, wurde für die Rotationsmechanismen eine Aktivierungsenergie wie in Eis von 10 bis 14,5 kcal/Mol und bei Wassergehalten, die eine definierte Struktur zulassen, eine Debye'sche Relaxation wie in Eis bei 10^4 Hz gefunden. Es gibt mehrere Gründe, warum die Aktivierungsenergie für die Diffusion struktureller L-Defekte von 2,3 kcal/Mol bisher nicht nachgewiesen werden konnte:

Die Orientierungen der einzelnen Einkristalle in solchen Preßlingen sind statistisch. Es gibt keine bevorzugte Orientierung der Wasserschichten zum Vektor des elektrischen Feldes und deshalb immer Feldkomponenten parallel dazu. Somit kann ein Relaxationsmechanismus von Orientierungsdefekten wie in Eis nach BJERRUM oder zumindest eine Leitfähigkeit durch begrenzte Orientierungsschritte innerhalb der Wasserschichten hervorgerufen werden.

Weiterhin muß in Betracht gezogen werden, daß der letztgenannte Mechanismus in Montmorilloniten besser ablaufen kann, weil diese eine niedrige und sehr inhomogen verteilte (41, 43) Schichtladung haben. Dies bedeutet, daß größere Bereiche von "reinem Wasser" der zweiten Sorte zwischen den hydratierten Kationen liegen. Dieses sollte bei beliebiger Orientierung zum elektrischen Feld einen Mechanismus wie in Eis begünstigen.

Selbst bei den niedrigen relativen Wasserdampfpartialdrucken, die zur Ausbildung der monomolekularen Schicht genügen, könnten die kleineren Risse und Höhlungen in Pulverpreßlingen (siehe Abb. 8a) "freies Wasser" enthalten. Wasser, das an den unregelmäßiggeformten Prismenflächen adsorbiert ist, könnte ebenfalls zu den dielektrischen Eigenschaften beitragen.

Bisher wurden keine größeren Anstrengungen gemacht, um die Ote Quellungsstufe im Experiment zu fixieren. Aufgrund der Rotationsfreiheit der isolierten Wassermoleküle sollte selbst an Pulverpreßlingen, unabhängig von der Orientierung der Kristalle, die Aktivierungsenergie der Diffusion isolierter L-Defekte nachweisbar sein.

XI.5 Bestimmung der experimentellen Zahl der isolierten Wassermoleküle in der Oten Quellungsstufe aus den m_1 -Werten

Aus Kapitel XI.4 geht hervor, daß bei Messungen mit dem elektrischen Feldvektor senkrecht zu den Silicatschichten ein und derselbe Hochfrequenzleitfähigkeitsmechanismus in allen drei Hydrationszuständen, in der 2ten, 1ten und Oten Quellungsstufe, abläuft. Es erscheint höchstwahrscheinlich, daß in der 1ten Stufe zwei Wassermoleküle, die Zahl der Wassermoleküle pro strukturellem L-Defekt, an diesem Mechanismus mit dem gleichen Gewicht teilnehmen wie jedes einzelne Wassermolekül in der Oten Quellungsstufe. Nach Gleichung VII.4.3 gibt der m_1 -Wert genau das Verhältnis der "Ladungsträger", d.h. der Zahlen n_1 und n_o der strukturellen L-Defekte in der 1ten und in der Oten Quellungsstufe an, die am Mechanismus teilnehmen. Weiterhin ist es plausibel anzunehmen, daß die Plätze der Wassermoleküle der Oten Quellungsstufe beim Aufbau der 1ten Quellungsstufe besetzt bleiben.

Sei nun N_w die Zahl der isolierten Wassermoleküle in der Oten Quellungsstufe, so kann mit diesen Annahmen folgender Ansatz zur Berechnung von N_w gemacht werden:

$$m_1 = (N_w + 2) / N_w \quad \text{XI.5.1}$$

Daraus folgt:

$$N_w = 2 / (m_1 - 1) \quad \text{XI.5.2}$$

Daraus berechnen sich aus den experimentellen m_1 -Werten (siehe Tab. 9) folgende Besetzungszahlen pro Elementarzelle für die Ote Quellungsstufe:

für Batavit	$N_w = 0,436 \left[1/EZ \right]$ und
für YR-Vermikulit	$N_w = 0,538 \left[1/EZ \right]$.

In jeder Elementarzelle gibt es zwei pseudo-hexagonale Ganzlöcher. Davon sind jedoch in Batavit 0,67 und in YR-Vermikulit nur 0,55 mit zweiwertigen Zwischenschichtkationen besetzt. Für

beide Verbindungen bleiben demnach $(2 - N_W - x) \approx 0,9$ hexagonale Löcher pro Elementarzelle leer. Es ist bemerkenswert, daß diese Zahl der leeren Plätze, die sowohl für Wassermoleküle als auch für zweiwertige Zwischenschichtkationen verboten sind, nahezu konstant ist.

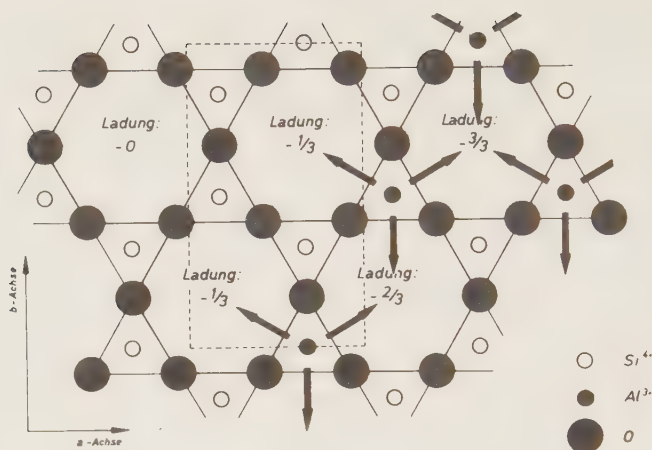


Abbildung 58 Schema der Ladungsverteilung im statistischen Modell für den beidellitischen Typ. Für jedes AlO_4 -Tetraeder wurde eine negative Drittelladung jedem der benachbarten hexagonalen Halblöcher zugeordnet.

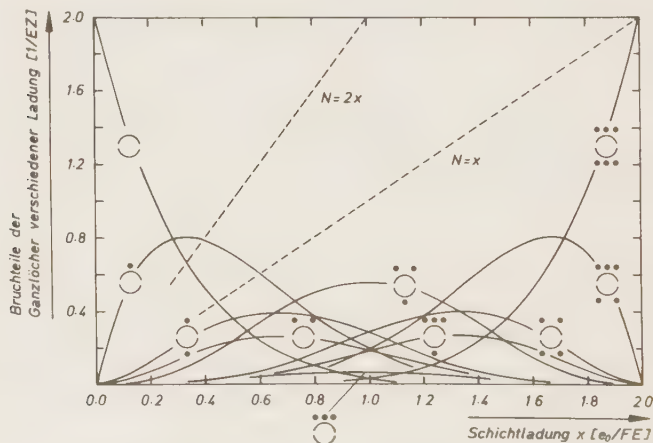


Abbildung 59 Bruchteile der pseudohexagonalen Ganzlöcher verschiedener Ladung aus dem statistischen Modell der Ladungsverteilung für den beidellitischen Typ in Abhängigkeit von der Schichtladung x . Das Symbol $\odot$ bedeutet hexagonales Loch. Jeder Punkt bedeutet eine negative Drittelladung auf der entsprechenden Seite.

XII. Ein statistisches Modell der Ladungsverteilung in beidellitischen quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten

XII.1 Beidellitische Ladungsverteilung um die hexagonalen Ganzlöcher

Beim beidellitischen Typ der Ladungsverteilung in glimmerartigen Schichtsilicaten entsteht die negative Schichtladung x durch einen diadochen Ersatz von Si^{4+} -Ionen in den Tetraederschichten durch Al^{3+} -Ionen (siehe S. 20). Im folgenden sei vorausgesetzt, daß dieser Ersatz absolut dem Zufall überlassen ist. Dann kann man sich einen ungeladenen Kristall (z.B. Talk oder Pyrophyllit) vorstellen, in dessen Tetraederschichten in statistischer Folge Al^{3+} -Ionen unter Bildung von jeweils einer einwertigen negativen Schichtladung e_o bis zur Erreichung der Schichtladung x eingebaut werden. Da die höchstmögliche Schichtladung $x = 2 e_o$ /Formeleinheit ist, bedeutet dies, daß die Natur nur maximal den Ersatz von jedem zweiten Siliciumatom in der Si_4O_{10} -Formeleinheit zuläßt. Auf Grund der Elektrostatischen Valenzregel ist es wahrscheinlich, daß nie zwei benachbarte AlO_4 -Tetraeder auftreten.

Bei einer Verteilung dieser negativen Punktladungen auf die Sauerstoffatome der Tetraederschicht ergab sich jedoch ein viel zu grobes Spektrum von pseudohexagonalen Löchern verschiedener Ladung, das keine Übereinstimmung mit den Experimenten brachte. Erst eine Verfeinerung des Modells mit einem Übergang zu gebrochenen Ladungen hatte Erfolg. Dieses Modell soll zunächst an einem hexagonalen "Halb"loch, also an einer halben Formeleinheit entwickelt und dann auf die hexagonalen "Ganz"löcher in der Elementarzelle erweitert werden.

Abb. 58 zeigt wie Abb. 2 einen Blick auf die Silicatschicht in Richtung der Schichtnormalen. Die kleinen schwarzen Kreise stellen Al^{3+} -Ionen dar. Man sieht, daß sich jedes Al^{3+} -Ion in unmittelbarer Nachbarschaft und im gleichen Abstand von drei benachbarten Sauerstoff-6-Ringen (hexagonales Halbloch) befindet. Deshalb soll formal jedem dieser Löcher ein Drittel jeder

negativen Überschußladung e_0 zugeordnet werden. In Abb. 58 wird dies durch die schwarzen Pfeile angedeutet. Daraus resultiert ein Muster unterschiedlich geladener hexagonaler Halblöcher, z.B. Löcher mit einer Ladung 0, solche mit $-1/3 e_0$, $-2/3 e_0$ und schließlich auf Grund der Beschränkung auf den Ersatz von jedem zweiten Siliciumatom, die hier regelmäßig für jeden zweiten SiO_4 -Tetraeder gelten soll, solche mit maximal $-3/3 e_0$.

Die statistischen Betrachtungen seien zunächst für ein einziges hexagonales Halbloch, also für eine halbe Si_4O_{10} -Formeleinheit durchgeführt.

Die Wahrscheinlichkeit p für den Eintritt eines Ereignisses ist definiert durch

$$p = g/m'$$

mit m' = Zahl der überhaupt möglichen Fälle

und g = Zahl der günstigen Fälle

In diesem Falle sei p die Wahrscheinlichkeit für den Ersatz eines Si^{4+} durch ein Al^{3+} -Ion. In der halben Formeleinheit gibt es $n' = 2$ Siliciumatome. Die Natur läßt jedoch nur den Ersatz von $m' = n'/2 = 1$ zu, das ist die Zahl der überhaupt möglichen Fälle. Auf Grund der Definition der Schichtladung x treten pro halber Formeleinheit $g = x/2$ einwertige negative Ladungen auf; das ist die Zahl der günstigen Fälle. Somit berechnet sich die Wahrscheinlichkeit für den Ersatz eines Si^{4+} durch ein Al^{3+} zu

$$p = x/2 \quad . \quad (\text{vergl. 55})$$

An Hand von Abb. 58 war demonstriert worden, daß vier Sorten von hexagonalen Halblöchern verschiedener Ladung existieren, je nachdem ob die zugeordnete negative Ladung 0, $1/3$, $2/3$ oder $3/3$ ist. Sie sollen die Indices $m = 0, 1, 2, 3$ tragen. Dies bedeutet, daß man $n = 3$ unabhängige Versuche ausführen muß, um alle 4 Sorten zu produzieren. Die statistischen For-

meln (9) für die Wahrscheinlichkeiten p_{mn} , daß um ein hexagonales Halbloch m negative Drittelladungen liegen, lauten demnach

$$p_{mn} = \binom{n}{m} p^m (1-p)^{n-m}$$

mit $m = 0, 1, 2, 3$

und $n = 3$

daraus folgt

$$p_m = \binom{3}{m} p^m (1-p)^{3-m} \quad \text{XII.1.1}$$

Sei ein "repräsentatives" hexagonales Halbloch ein rein hypothetisches, aus den richtigen aus der statistischen Rechnung folgenden Bruchteilen von Halblöchern verschiedener Ladung zusammengesetztes, hexagonales Halbloch. Dann muß nach der obigen Formel ein repräsentatives hexagonales Halbloch aus folgenden Bruchteilen verschiedener Ladung bestehen

negative Ladung e_0	Bruchteile
0	$p_0 = (1-p)^3$
1/3	$p_1 = 3p(1-p)^2$
2/3	$p_2 = 3p^2(1-p)$
3/3	$p_3 = p^3$
Summierung ergibt ein	
repräsentatives Halbloch	$1 = 1$

In der vollständigen Struktur müssen pseudohexagonale Ganzlöcher in Betracht gezogen werden, die aus den hexagonalen Halblöchern der oberen und unteren Silicatschicht entstehen. Ein solches Ganzloch, dem bis zu sechs negative Drittelladungen zugeordnet sind, entspricht einer Si_4O_{10} -Formeleinheit. Unter der Voraussetzung, daß der diadoche Ersatz in der oberen und der unteren Silicatschicht unabhängig voneinander erfolgt war, gelten für die Bruchteile verschiedener Ladung eines repräsentativen hexagonalen Ganzloches folgende Formeln

$$p = p_m^2$$

negative Ladung e_0

0
1/3
2/3
3/3
4/3
5/3
6/3

Bruchteile

$$\begin{aligned} p_0 &= p_0^2 \\ p_1 &= 2p_0p_1 \\ p_2 &= 2p_0p_2 + p_1^2 \\ p_3 &= 2p_0p_3 + 2p_1p_2 \\ p_4 &= 2p_1p_3 + p_2^2 \\ p_5 &= 2p_2p_3 \\ p_6 &= p_3^2 \end{aligned}$$

Summierung ergibt ein
repräsentatives Ganzloch

$$1 = 1$$

Nun soll im folgenden nicht mit einer repräsentativen Formel-einheit, sondern mit einer repräsentativen Elementarzelle gerechnet werden. Diese enthält zwei pseudo-hexagonale Ganzlöcher. Für ihre Bruchteile verschiedener Ladung wird deshalb $N = 2p$ eingeführt. Weiterhin soll eine bestimmte Symbolik eingeführt werden:

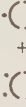
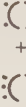
Das hexagonale Ganzloch soll mit  bezeichnet werden.

Ein Punkt • sei das Symbol für eine negative Drittelladung, d.h. ein Ganzloch kann maximal sechs Punkte erhalten .

In Tabelle 13 wird unterschieden, wieviele Ladungen bei einer bestimmten hexagonalen Ganzlochsorte an der oberen und wieviele an der unteren Silicatschicht liegen, also z.B. zwischen den Fällen  und . Es wird jedoch nicht zwischen den spiegelsymmetrischen Fällen, also z.B. zwischen  und  unterschieden. Deshalb kann die Konvention getroffen werden, daß die ladungshöhere Seite immer nach oben geschrieben wird, also z.B.  und nicht .

In der letzten Spalte der Tabelle 13 wird ein Beispiel für die statistische Ladungsverteilung um die beiden repräsentativen hexagonalen Ganzlöcher einer Elementarzelle (also für eine repräsentative Elementarzelle) für eine Schichtladung $x = 0,6 e_0/\text{FE}$, also für $p = 0,3$ gegeben.

In Abb. 59 sind die errechneten Bruchteile der pseudo-hexago-

negative Ladung um das hexago- nale Ganzloch (e_0)	Bruchteile $N = 2$ pro repräsen- tative EZ	Bezeichnung dieser Bruchteile/EZ		Symbolik	Beispiel für $p = 0,3$ (Vermikulit)
		nach negati- ver Ladung	mit Unterschei- dung: oben-unten		
0	$2p_0^2$	N_0	N_0		0,235
1/3	$4p_0p_1$	N_1	N_1		0,605
2/3	$4p_0p_2 + 2p_1^2$	N_2	$N_{20} + N_{21}^1$		0,259 + 0,388
3/3	$4p_0p_3 + 4p_1p_2$	N_3	$N_{30} + N_{31}^1$		0,037 + 0,333
4/3	$4p_1p_3 + 2p_2^2$	N_4	$N_{41} + N_{42}^1$		0,048 + 0,072
5/3	$4p_2p_3$	N_5	N_5		0,020
6/3	$2p_3^2$	N_6	N_6		0,001
Summe/EZ	2	2	2		1,998

1) Der zweite Index bedeutet die Zahl der negativen Drittelladungen auf der ladungsniederen Seite

Tabelle 13 Bezeichnung und Symbolik der Bruchteile verschieden geladener pseudohexagonaler Ganzlöcher in der repräsentativen Elementarzelle und ein Beispiel für $p = 0,3$

nen Ganzlöcher verschiedener Ladung aus diesem statistischen Modell der Ladungsverteilung für beidellitische glimmerartige Schichtsilicate pro Elementarzelle in Funktion von der Schichtladung $x = 2p$ graphisch dargestellt. Die Kurvenschar ist symmetrisch um $x = 1$. Der Gültigkeitsbereich erstreckt sich jedoch sicherlich nicht über das ganze Spektrum der Schichtladungen. Zu niederen Schichtladungen hin liegt die Grenze der beidellitischen Ladungsverteilung spätestens bei $x = 0,4$; zu höheren sicherlich bei $x = 1$, also bei Ladungsdichten, die keinen ladungsunabhängigen statistischen diadochen Ersatz mehr erwarten lassen.

Bemerkenswert ist die Lage der Maxima von N_1 , N_2 und N_3 bei $x = 0,33$; $x = 0,67$ und $x = 1$, den Schichtladungen der idealisierten Minerale Montmorillonit, Vermikulit (Batavit) und Glimmer. Früher versuchte man alle übrigen quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicate in diese drei (bzw. vier mit Beidellit bei $x = 0,5$) Ladungsgruppen einzuordnen. Es zeigte sich, daß zwar eine Häufung von Verbindungen um diese Schichtladungen vorliegt, daß jedoch auch jeder Zwischenwert möglich ist, allerdings oft mit besonders inhomogener Ladungsverteilung (41). Diese Häufung kann nach diesem statistischen Modell leicht erklärt werden: Eine Schichtladung bei einem dieser Maxima bedeutet, daß der Bruchteil von pseudohexagonalen Ganzlöchern einer bestimmten Ladung, der ein Maximum zeigt, einen größtmöglichen Anteil am repräsentativen hexagonalen Ganzloch erreicht hat. Dies bedeutet die maximale Annäherung an eine homogene gleichmäßige Ladungsverteilung, die bei rein statistischem diadochen Ersatz überhaupt möglich ist und die den Kristall in den elektrostatisch energieärmsten Zustand überführt. In diese Diskussion wurde der Montmorillonit, obwohl er keine beidellitische Ladungsverteilung zeigt, mit einbezogen.

Abschließend soll noch kurz die Frage diskutiert werden, ob es einen Sinn hat, eine entsprechende statistische Rechnung für die montmorillonitische Ladungsverteilung anzusetzen. MERING und GLAESER (55) führten eine solche Rechnung mit negativen Ganzladungen für dioktaedrischen Montmorillonit durch, jedoch

mit dem Ziel, die Diffusion von Li-Zwischenschichtkationen in die freien Oktaederlücken zu erklären. Bei trioktaedrischem Montmorillonit und wenn man gebrochene negative Ladungen benutzt, werden die Verhältnisse erheblich komplizierter. Die Ladungen müßten viel feiner aufgeteilt werden als im beidellitischen Typ und den unteren und oberen hexagonalen Halblöchern einer Silicatschicht gleichzeitig zugeordnet werden. Eine solche Zuordnung käme jedoch einer Verschmierung der negativen Ladungen in der Silicatschichtmitte gleich, so daß man ebensogut, etwa zur Berechnung der elektrischen Wechselwirkung zwischen den Silicatschichten, beim montmorillonitischen Typ mit einem einfachen Kondensatormodell rechnen kann.

XII.2 Kationenverteilung in die verschieden geladenen hexagonalen Löcher und Bestimmung der theoretischen Zahl der Wassermoleküle in der Oten Quellungsstufe

Die nach dem statistischen Modell beidellitischer Ladungsverteilung errechneten, verschieden geladenen pseudohexagonalen Ganzlöcher stellen ein Spektrum möglicher Plätze von verschiedener Bindungsstärke für die austauschfähigen Zwischenschichtkationen und die isolierten Wassermoleküle der Oten Quellungsstufe dar. Im folgenden soll die Besetzung mit isolierten Wassermolekülen und die Kationenverteilung auf diese Gitterplätze diskutiert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Jede Kationenverteilung muß bei den am höchsten geladenen hexagonalen Löchern starten. Sie ist für zweiwertige Zwischenschichtkationen bereits bei einer Zahl $N = x$ und für einwertige bei $N = 2x$ beendet, da dann die negative Schichtladung x vollständig kompensiert ist. Diese beiden Grenzgeraden sind in Abb. 59 eingezeichnet. In jedem Fall wird ein gewisser Anteil der beiden hexagonalen Ganzlöcher pro Elementarzelle leer bleiben, nämlich die ungeladenen und niedrig geladenen, weil in diesen die Kationen nur schwächer als in den höher geladenen gebunden wären. Diese kationenfreien hexagonalen Ganzlöcher kommen als Plätze für die isolierten Wassermoleküle der Oten Quellungsstufe in Frage. Aus Gründen, die in der nachfolgenden Diskussion der Kationenverteilung klar werden, soll im folgenden zuerst ge-

klärt werden, auf welchen Gitterplätzen die isolierten Wassermoleküle sitzen müssen. Der Verteilung der Zwischenschichtkationen wird nur soweit vorgegriffen, wie es für das Verständnis erforderlich ist.

Zunächst werden alle möglichen theoretischen Kombinationen verschieden geladener pseudohexagonaler Ganzlöcher pro Elementarzelle gegen die Schichtladung x aufgetragen. Dann werden diese Darstellungen mit den aus den Messungen bekannten experimentellen Zahlen N_w der isolierten Wassermoleküle der Otten Quellungsstufe pro Elementarzelle für Batavit und YR-Vermikulit (siehe S. 89) und mit der experimentellen Schichtladung verglichen.

Als erstes zeigt sich, daß nur niedrig geladene hexagonale Ganzlöcher als Plätze der isolierten Wassermoleküle der Otten Quellungsstufe in Frage kommen, die mindestens ein ungeladenes hexagonales Halbloch beinhalten. Diese Auswahlbedingung ist sinnvoll. Dies soll an Hand von Abb. 19 b) erläutert werden. Diese Abbildung zeigt die Orientierung der Wassermoleküle in der Otten Quellungsstufe. Betrachtet man ein solches Wassermolekül als elektrischen Dipol, so weist sein positives Ende (in der Zeichnung) zur unteren Silicatschicht und sein negatives zur oberen Silicatschicht in das hexagonale Halbloch. Dieses darf keine abstoßende negative Ladung tragen. Dann weist die strukturelle OH-Gruppe, die in Abb. 19 b) nicht eingezeichnet wurde, senkrecht zur Schichtebene aus der Tiefe des oberen hexagonalen Halbloches (siehe S. 94) zum Sauerstoffatom des Wassermoleküls. Dadurch wird das Wassermolekül formal dreibindig - wenn auch wegen der großen Bindungslänge zur strukturellen OH-Gruppe diese dritte Bindung sehr schwach sein muß - wie es in der Theorie des Leitfähigkeitsmechanismus struktureller L-Defekte (siehe S. 145) diskutiert worden war.

Bei genauerem Vergleich zeigt sich weiter, daß als theoretische Zahl N_w der isolierten Wassermoleküle in der Otten Quellungsstufe nur die Summe

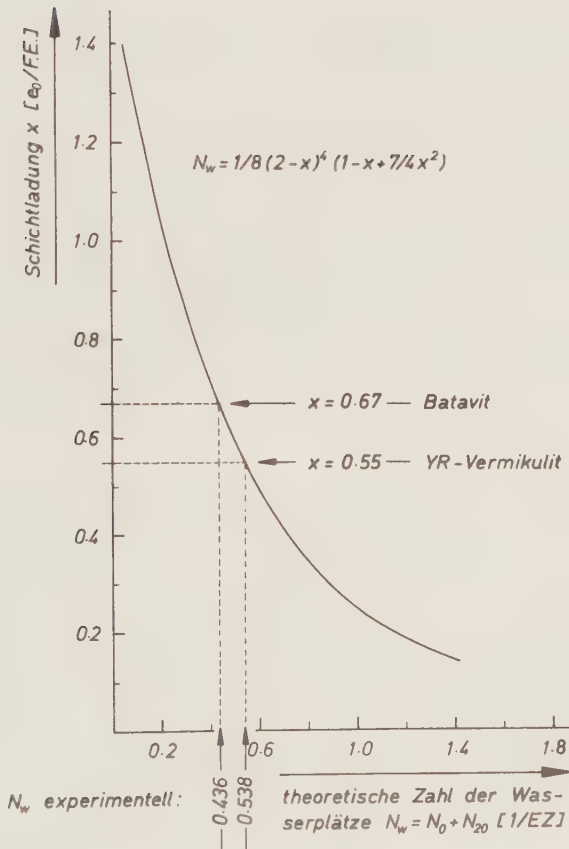


Abbildung 60 Theoretische Zahl der Wasserplätze N_w in der
 Otten Quellungsstufe in Abhängigkeit von der Schichtladung x .
 Die experimentellen Werte für N_w ergeben eine Schichtladung
 von 0,55 (e_0/FE) für YR-Vermikulit und eine von 0,67 (e_0/FE)
 für Batavit.

$$N_w = N_o + N_{20} = \bigcirc + \bigodot \quad \text{XII.2.1}$$

in Frage kommt. Also ist bei den Gitterplätzen der isolierten Wassermoleküle immer ein Halbloch ungeladen und das zweite entweder ebenfalls ungeladen oder mit zwei negativen Drittel-ladungen behaftet.

Diese Kombination N_w als Funktion der Schichtladung x hat die Form

$$N_w = 1/8 (2-x)^4 (1-x+7/4 x^2) . \quad \text{XII.2.2}$$

In der graphischen Darstellung N_w gegen die Schichtladung x in Abb. 60 zeigt sich ein glatter Verlauf der theoretischen Kurve. Man sieht, daß die unten eingezeichneten experimentellen Zahlen N_w für YR-Vermikulit und für Batavit (siehe S. 152) genau zu den mit anderen Methoden bestimmten Werten für die Schichtladungen $x = 0,55 e_o/FE$ und $x = 0,67 e_o/FE$ führen.

Für YR-Vermikulit wurde der experimentelle Wert von N_w aus den Mittelwerten der m_1 -Werte für vier verschiedene Einkristalle bestimmt (siehe Tabelle 9). Weitere zwei m_1 -Werte wurden bei den Messungen der Aktivierungsenergien erhalten (siehe S. 129). Diese Einzelwerte, die daraus folgenden N_w -Werte und die differierenden Schichtladungen, die sich aus obiger Beziehung ergeben, sind in Tabelle 14 als Maß für die Inhomogenität der Schichtladung x von Kristall zu Kristall zusammengefaßt.

Es muß in Betracht gezogen werden, daß trotz der guten Übereinstimmung mit den experimentellen Werten die Plätze N_o und N_{20} nur teilweise besetzt sind und daß der Rest der nachgewiesenen Wassermoleküle in N_1 und N_{30} sitzt. Deshalb wurde eine verfeinerte statistische Rechnung mit negativen Sechstel-ladungen durchgeführt. Diese ergab ein differenziertes Spektrum von hexagonalen Ganzlöchern, die ein ladungsfreies Halbloch besitzen. Es war jedoch nicht möglich, Auswahlbedingungen zu finden, die eine bessere Übereinstimmung mit dem

Kristall	m_1 -Wert	N_w	Schichtldg. x (e_o/FE)
Mg-Vermikulit	4,61	0,554	0,54
Mg-Vermikulit (repr.)	5,05	0,494	0,60
Mg-Vermikulit (Akt.) ¹⁾	4,58	0,558	0,53
Ca-Vermikulit	4,81	0,525	0,57
Sr-Vermikulit	4,67	0,544	0,55
Sr-Vermikulit (Akt.) ¹⁾	4,85	0,520	0,57
Mittelwert			0,55

1) aus den Aktivierungsenergiemessungen

Tabelle 14 Zusammenstellung aller gemessenen m_1 -Werte und der daraus folgenden Schichtladungen x

Experiment als Formel XII.2.2 lieferten. Die umgekehrte Frage, warum die beiden Plätze N_1 () und N_{30} () nicht von Wassermolekülen der Oten Quellungsstufe besetzt werden, kann nur teilweise beantwortet werden. Im Falle von N_{30} ergibt sich aus der nachfolgenden Kationenverteilung, daß dieser Gitterplatz von Zwischenschichtkationen besetzt wird. Im Falle von N_1 muß diese Frage jedoch ungeklärt bleiben. Es ist möglich, daß die asymmetrische Ladungsverteilung des mit der negativen Drittelladung versehenen Halbloches und die Orientierung der strukturellen OH-Gruppe, sowie die Umgebungsladungsverteilung und die Art der Besetzung der umliegenden Gitterplätze eine Rolle spielen.

Im folgenden soll geklärt werden, nach welcher Maßgabe die Besetzung des Spektrums verschieden geladener hexagonaler Ganzlöcher aus dem statistischen Modell beidellitischer Ladungsverteilung durch die Zwischenschichtkationen erfolgt. Der experimentelle Befund, daß die Plätze N_o und N_{20} kationenfrei

bleiben, muß damit kompatibel sein. Bei den quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten erfolgt die Austauschreaktion mit Alkali- und Erdalkali-Zwischenschichtkationen immer in wäßriger Lösung (siehe S. 89). Beim Eintausch der zweiwertigen Kationen befanden sich die hier untersuchten YR-Vermikulit- und Batavitkristalle im Zustand der 2ten Quellungsstufe, d.h. die Kationen befanden sich zwischen zwei monomolekularen Wasserschichten. Demnach sollen zwei Postulate gelten:

Auf den Gitterplätzen N_0 und N_{20} sitzen bereits isolierte Wassermoleküle der 0ten Quellungsstufe, die beim Austausch nicht von hereindiffundierenden Zwischenschichtkationen verdrängt werden können.

Die Diffusion der Zwischenschichtkationen beim Austausch (auf der Suche nach dem energetisch günstigsten Gitterplatz) soll zwischen den beiden Wasserschichten, also in der Schicht-zwischenraummitte ablaufen.

Nach dem zweiten Postulat muß jede Kationenverteilung bei den Gitterplätzen stärkster elektrostatischer Bindung beginnen und in der Reihenfolge abnehmender Bindungsstärke bis zum Ladungsausgleich (siehe S. 161) vollendet werden. Als relatives Maß für die Bindungsstärke kann bei einer solchen Mitteilung ganz einfach die Summe der Produkte $\sum z_s z_k$ aus der Kationenladung z_k und den negativen Drittelladungen z_s des in Frage kommenden hexagonalen Ganzloches gewählt werden. In der Tabelle 15 sind diese relativen Bindungsstärken für Me^{2+} für die verschiedenen Gitterplätze N_6 bis N_0 angegeben. Eine vorläufige Kationenverteilung beginnt bei den am höchsten geladenen Plätzen N_6 und N_5 . (Die Reihenfolge trägt in der Tabelle bei 1 beginnende fortlaufende Nummern.) Man sieht, daß dann zwischen den je zwei Plätzen N_4 , N_3 und N_2 mit gleicher Gesamtladung nicht mehr unterschieden werden kann. Es gäbe also keinen Grund, N_{21} gegenüber N_{20} als Kationenplatz vorzuziehen.

Berücksichtigt man jedoch das erste Postulat, dann bringt die endgültige Kationenverteilung (siehe Tabelle 15) eine ent-

Bezeichnung des hexagonalen, Ganzloches	N ₆	N ₅	N ₄₁	N ₄₂	N ₃₁	N ₃₀	N ₂₁	N ₂₀	N ₁	N ₀
Symbol										
$\sum z_s z_k$ für Me ²⁺	-12/3	-10/3	-8/3	-8/3	-6/3	-6/3	-4/3	-4/3	-2/3	0
vorläufige Kationenverteilung	1	2	3 oder 4	3 oder 4	5 oder 6	5 oder 6	7 oder 8	7 oder 8	9	10
endgültige Kationenverteilung	1	2	3 oder 4	3 oder 4	5 oder 6	5 oder 6	7 oder 8	7 oder 8	(8')	X

Tabelle 15 Kationenverteilung in die verschieden geladenen pseudohexagonalen Ganzlöcher nach dem statistischen Modell beidellitischer Ladungsverteilung

scheidende Änderung. In N_0 und N_{20} sitzen bereits isolierte Wassermoleküle mit je zwei Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abb. 19 b)) zur Silicatschicht. Dadurch sind die Gitterplätze N_{21} und N_{20} energetisch nicht mehr gleichwertig. Eine Besetzung von N_{20} durch ein Zwischenschichtkation wäre erst nach einem Aufbrechen dieser beiden Brückenbindungen möglich. Das kostet jedoch eine Energie von 6 bis 10 kcal/Mol. Dagegen bringt, nach vorsichtiger Abschätzung, ein zweiwertiges Zwischenschichtkation bei der Einlagerung in N_{20} bestenfalls einen elektrostatischen Energiegewinn von 1 - 2 kcal/Mol: Die Bindungsstärke von N_{20} (und von N_0 sowieso) bezüglich der Zwischenschichtkationen würde sogar positiv. Deshalb sind diese beiden Plätze verboten.

Für zweiwertige Zwischenschichtkationen endet im beidellitischen Ladungsbereich eine quantitative Kationenverteilung sowieso bei N_{21} (Nr. 7). Der in der Reihenfolge abnehmender Bindungsstärke folgende Gitterplatz N_1 (Nr. 8') wird nur bei einwertigen Zwischenschichtkationen besetzt.

Auf Grund der obigen Diskussion können zwei ergänzende Experimente mit einwertigen Alkali-Zwischenschichtkationen vorgeschlagen werden:

- a) Die m_1 -Werte müssen auch für Li- und Na-Vermikulit bestimmt werden. Wenn diese mit den m_1 -Werten bei zweiwertigen Zwischenschichtkationen übereinstimmen, so ist bewiesen, daß N_{20} nicht von Kationen besetzt werden kann.
- b) Bei höheren Schichtladungen von 0,85 bis 1 e_0 /FE ergibt sich der interessante Fall, daß nicht mehr genügend Plätze für eine quantitative Einlagerung einwertiger Zwischenschichtkationen zur Verfügung stehen, wenn N_0 und N_{20} mit isolierten Wassermolekülen besetzt sind. Das Defizit beträgt bis zu 10 %. Bei einer Natrium-Kalium-Austauschreaktion sollten dann nur 90 % des quantitativen Bedarfs $N = 2x$ an Kaliumionen aus der Austauschlösung genommen werden. Dies wurde tatsächlich schon beobachtet. Man führte diesen Effekt jedoch auf das Vorhandensein von 10 %

im Zwischenschichtraum fixierter Kaliumionen zurück (42).- Es ist möglich, daß die Unzugänglichkeit eines Teils der Kationenplätze in niedrig geladenen Zeolithen auf ähnliche Weise gedeutet werden kann.

Zum Abschluß sei noch bemerkt, daß nunmehr mit der Kenntnis des Spektrums der Gitterplätze verschiedener Bindungsstärke aus dem statistischen Modell beidellitischer Ladungsverteilung zusammen mit den Ausschlußbedingungen für seine Besetzung alle Größen vorhanden wären, um die Diffusionsgleichung für den Kationenaustausch aufzustellen.

XII.3 Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Silicatschichten in den verschiedenen Quellungsstufen unter Berücksichtigung der Lage der Kationen und der Dielektrizitätskonstanten des Zwischenschichtraumes

Das im vorhergehenden Kapitel entwickelte Modell beidellitischer Ladungsverteilung wird zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Silicatschichten für die trockene Form ($d = 9,8 \text{ \AA}$), für die 0te Quellungsstufe ($d = 10,25 \text{ \AA}$) und die 2te Quellungsstufe ($d = 14,6 \text{ \AA}$) herangezogen. Ausgenommen wird die 1te Quellungsstufe, da deren Struktur des Zwischenschichtraumes für die höher geladenen (beidellitischen) glimmerartigen Schichtsilicate am wenigsten bekannt ist. Die formale Aufteilung der negativen Schichtladungen in Drittelladungen wird für diese Rechnungen beibehalten. Dagegen werden die einwertigen oder zweiwertigen Zwischenschichtkationen als positive Punktladungen eingesetzt. Weiterhin dient die im Kapitel XII.1 definierte repräsentative Elementarzelle als Grundlage: Die Kenntnis dieser hypothetischen, aus den richtigen statistischen Bruchteilen zweier pseudohexagonaler Ganzlöcher zusammengesetzten Elementarzelle ermöglicht es, konvergente Rechnungen der elektrischen Schichtenergie durchzuführen.

Lage der negativen Ladungen

Alle negativen Ladungen wurden in die Silicatschichtoberfläche

gelegt.

a) Lage der negativen Drittelladungen: Durch die Zuordnung nach Abb. 58 wird keine bestimmte Lage der negativen Drittelladungen vorgegeben. Alle bisherigen Rechnungen wurden mit negativen Ganzladungen durchgeführt (37, 38, 40), die am Ort des Al^{3+} -Ions fixiert wurden. Wenn auch die negativen Überschußladungen formal durch den Ersatz von Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen entstanden sind, so sind natürlich doch die wahren negativen Ladungsträger Elektronen der äußeren Hüllen der Sauerstoffatome der Tetraederschicht, die durch die Zwischenschichtkationen stark polarisiert werden. Deshalb erscheint es widersprüchlich, die negativen Drittelladungen ausgerechnet in die Schwerpunkte positiver Kernladung zu legen. Aus diesem Grunde werden sie für diese Rechnungen genau auf die Mitte der Verbindungslinie zwischen zwei benachbarten äußeren Sauerstoffatomen der Tetraederschicht in die Silicatschichtoberfläche gesetzt (siehe Abb. 58, Schnittpunkte der Pfeile mit den Verbindungslinien).

b) Lage der negativen Ganzladungen: Für die Berechnung der Verschiebeenergie der Kationen im hydratierten Zwischenschichtraum wird mit negativen Punktladungen anstelle der drei negativen Drittelladungen eines AlO_4 -Tetraeders gerechnet (siehe S. 180). Diese werden in das Zentrum der äußeren Dreiecksflächen der Tetraeder gelegt.

Lage der positiven Ladungen

Um die Rechnungen nicht zu kompliziert zu gestalten, wird festgelegt, daß sich die positiven Ladungen nur auf einer Schichtnormalen durchs Zentrum des hexagonalen Ganzloches (d.h. durch die strukturellen OH-Gruppen) befinden dürfen. Aus dem gleichen Grunde wird von jeglicher b-Verschiebung der oberen Silicatschicht (vgl. Abb. 55) abgesehen: unteres und oberes Halbloch eines Ganzloches sollen für die Rechnungen genau gegenüberliegend bleiben.

a) in der trockenen Form: Hier (siehe S. 33) liegen die

Zwischenschichtkationen in den pseudohexagonalen Ganzlöchern, in denen bei einem d-Wert von $9,8 \text{ \AA}$ selbst für die großen Cs^+ - und Ba^{2+} -Ionen noch ausreichend Raum ist. Der Potentialverlauf der elektrostatischen Bindung der Kationen vom oberen zum unteren hexagonalen Halbloch längs der oben festgelegten Schichtnormalen ist derart, daß das Kation natürlich nicht in der Ganzlochmitte schweben kann (vergl. auch Abb. 63 und 64 für die 2te Quellungsstufe). Das Zwischenschichtkation muß demnach auf der ladungshöheren Seite oder im Falle der symmetrischen Ganzlöcher N_{21} , N_{42} und N_6 auf irgendeiner Seite sitzen. Im Mittel werden also gleich viele Kationen der oberen wie der unteren Silicatschicht angehören.

Rolle der symmetrisch geladenen hexagonalen Ganzlöcher bei einer möglichen Ferroelektrizität der glimmerartigen Schichtsilicate: Diese symmetrischen Löcher sind besonders interessant. Aus dem Beispiel für die verschieden geladenen Löcher bei einer Schichtladung von $x = 0,6 e_0/\text{FE}$ (siehe Tabelle 13) und der Kationenverteilungsvorschrift geht hervor, daß davon 0,461 pro Elementarzelle mit einwertigen und 0,165 bei zweiwertigen Kationen besetzt sind. Das sind im Falle der Alkalkationen 38 % und im Falle der Erdalkalkationen 28 % aller besetzten Kationenplätze. Für das Li- und Mg-Zwischenschichtkation z.B. sind die beiden Lagen im hexagonalen Ganzloch an der oberen und an der unteren Silicatschicht bei der 0ten Quellungsstufe über $3,5 \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Unter Vernachlässigung der Umgebungsladungsverteilung könnte man die symmetrischen Ganzlöcher als ferroelektrisch ansehen. Mit hinreichend großen polarisierenden elektrischen Feldern senkrecht zu den Silicatschichten müßte eine permanente Polarisierung des in den symmetrischen Löchern sitzenden Teils der Zwischenschichtkationen zu erreichen sein. Dies müßte sich unterhalb der Curietemperatur in einem permanenten äußeren Dipolmoment der Kristalle, wie bei Bariumtitanat (36), äußern.

b) in der 0ten Quellungsstufe: Da hier nur isolierte Wassermoleküle in den freien hexagonalen Ganzlöchern N_0 und N_{20} hinzukommen, bleibt die Lage der Zwischenschichtkationen

gegenüber der trockenen Form unverändert.

- c) in der 2ten Quellungsstufe: In der 2ten Quellungsstufe liegen die zweiwertigen Zwischenschichtkationen nahezu in einer Ebene in der Schichtzwischenraummitte, die einwertigen wahrscheinlich etwas diffuser (siehe S. 32). Für die Rechnungen kann jedoch nur eine Lage aller Kationen über dem Zentrum der hexagonalen Löcher genau in der Schichtzwischenraummitte angenommen werden.

x	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,0
N ₆			0,001	0,004	0,008	0,017	0,031
N ₅	0,003	0,009	0,020	0,042	0,074	0,122	0,187
N ₄₁	0,012	0,026	0,048	0,076	0,111	0,149	0,188
N ₄₂	0,018	0,039	0,072	0,114	0,167	0,224	0,281
N ₃₁	0,148	0,234	0,333	0,423	0,498	0,546	0,562
N ₃₀	0,016	0,026	0,037	0,047	0,055	0,061	0,063
N ₂₁	0,296	0,356	0,388	0,393	0,374	0,333	0,281
N ₁	0,307	0,320	0,301	0,301	0,313	0,273	0,187
N ₁ (leer)	0,479	0,391	0,304	0,186	0,061		

Tabelle 16 Statistische Bruchteile verschieden geladener pseudohexagonaler Ganzlöcher in der repräsentativen Elementarzelle für verschiedene Schichtladungen x bei einer Besetzung mit $N = 2x$ einwertigen Zwischenschichtkationen

x	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,0
N ₆			0,001	0,004	0,008	0,017	0,031
N ₅	0,003	0,009	0,020	0,042	0,074	0,122	0,187
N ₄₁	0,012	0,026	0,048	0,076	0,111	0,149	0,188
N ₄₂	0,018	0,039	0,072	0,114	0,167	0,224	0,281
N ₃₁	0,148	0,234	0,333	0,418	0,396	0,349	0,280
N ₃₀	0,016	0,026	0,037	0,046	0,044	0,039	0,032
N ₂₁	0,203	0,166	0,089				
N ₃₁ (leer)				0,005	0,102	0,197	0,282
N ₃₀ (leer)				0,001	0,011	0,022	0,031
N ₂₁ (leer)	0,093	0,190	0,299	0,393	0,374	0,333	0,281

Tabelle 17 Statistische Bruchteile verschieden geladener pseudohexagonaler Ganzlöcher in der repräsentativen Elementarzelle für verschiedene Schichtladungen x bei einer Besetzung mit N = x zweiwertigen Zwischenschichtkationen

Allgemeines zu den Rechnungen

Das Neue an diesen Rechnungen ist der Bezug auf die repräsentative Elementarzelle, die sich aus dem statistischen Modell beidellitischer Ladungsverteilung ergibt. Dies bedeutet, daß die Beiträge zur elektrischen Wechselwirkung zwischen den Silicatschichten über die verschieden besetzten (und geladenen) Bruchteile N₆ () bis N₁ (), der je nach Schichtladung verschiedenen repräsentativen Elementarzelle, aufaddiert werden müssen. Sie sind in cal/g (g-Silicat) umgerechnet.

In den Tabellen 16 und 17 sind diese Bruchteile und ihre Besetzung, wie sie sich aus der Kationenverteilung (siehe S. 168) ergibt, für ein- und zweiwertige Zwischenschichtkationen in Abhängigkeit von der Schichtladung x zusammengefaßt. Unbesetzte Ganzlöcher (leere), sofern sie oben und unten eine Ladung tragen, bringen eine Abstoßung. Alle besetzten geladenen Ganzlöcher bringen immer eine Anziehung, da ein Halbloch höchstens drei negative Drittelladungen trägt, also dem Betrag nach die Ladung eines einwertigen Zwischenschichtkations nicht überschreitet. Dies soll an N_6 () mit einem einwertigen Kation auf einer Seite, also dem extremsten Beispiel, demonstriert werden: Überschlagsmäßig ist hier die Anziehung zwischen dem Kation und dem gegenüberliegenden negativ geladenen Halbloch diejenige zwischen einer negativen (-3/3) und einer positiven Ladung bei einem bestimmten Abstand. Die Abstoßung zwischen den beiden Halblöchern ist grob gerechnet die zwischen zwei negativen Ladungen bei einem größeren Abstand. Das resultierende Potential ist immer anziehend. Dies ist ein entscheidender Unterschied zu den Rechnungen mit negativen Ganzladungen in den Silicatschichten.

Durchführung der Rechnungen für die trockene Form und die Ote Quellungsstufe

Die Rechnungen werden für alle Alkali- und Erdalkali-Zwischenschichtkationen durchgeführt. Da die Statistik keine Aussage über die relative Lage der negativen Drittelladungen eines pseudohexagonalen Ganzloches zueinander liefert, wird für die abstoßenden Potentiale zwischen dem oberen und unteren Halbloch der repräsentativen Elementarzelle mit dem geometrischen Mittel aller möglichen Abstände gerechnet.

Der Beitrag einer einzigen repräsentativen Elementarzelle zur elektrischen Schichtenergie stellt eine erste Näherung für die gesamte elektrische Wechselwirkung zwischen den Silicatschichten dar, in der die Beiträge der Wechselwirkung mit den repräsentativen Nachbarzellen nicht enthalten sind. Deshalb wurde deren Größenordnung genauer untersucht. Aus den Eigenschaften solcher repräsentativer Elementarzellen ergab sich ein überraschend günstiges Ergebnis: Sei δ der Betrag des senkrechten

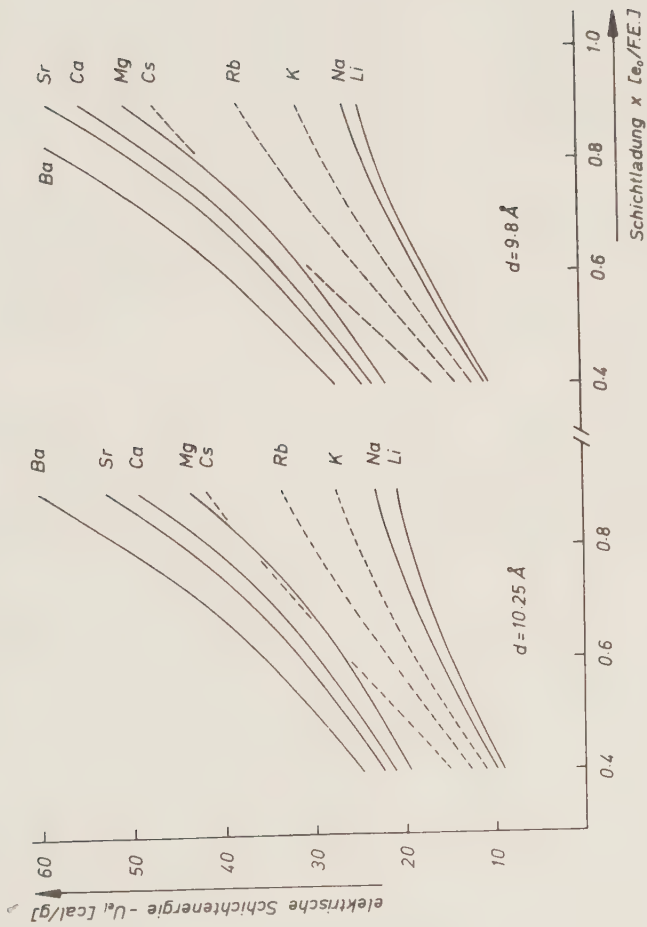


Abbildung 61 Elektrische Schichtenergien $-U_{el}$ aus dem statistischen Modell beidseitiger Ladungsverteilung für Alkali- und Erdalkali-Zwischenschichtkationen in Funktion von der Schichtladung x . Rechts die Energien für die trockenen Kristalle, links die für die Ote Quellungsstufe.

Abstandes des Zwischenschichtkations von der Silicatschichtoberfläche (dem Niveau der negativen Ladungen) der zugehörigen (näheren) Silicatschicht und Δ derjenige zur gegenüberliegenden Silicatschichtoberfläche. Dann kann man zeigen, daß die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn dann gegen Null geht, wenn δ gegen Null geht oder wenn wenigstens gilt $\delta^2 \ll \Delta^2$. Diese Bedingung ist für Mg, Ca und Li und Na als Zwischenschichtkationen sehr gut und selbst für Ba und Cs noch ausreichend gut erfüllt. Es konnte abgeschätzt werden, daß die erste Näherung in jedem Fall mehr als 90 % der gesamten elektrischen Schichtenergie liefert. Deshalb war es nicht erforderlich, die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn zu berechnen.

Ein statistisches Modell montmorillonitischer Ladungsverteilung würde keine Festlegung der Lage der negativen Ladungen erlauben, die obiger Bedingung genügt. In diesem Falle müßte für eine zweite Näherung die Wechselwirkung mit den Nachbarn berechnet werden.

Die berechneten elektrischen Schichtenergien $-U_{el}$ sind in Abb. 61 auf der rechten Seite für die trockenen Verbindungen ($d = 9,8 \text{ \AA}$) und auf der linken Seite für die Cte Quellungsstufe ($d = 10,25 \text{ \AA}$) für Alkali- und Erdalkali-Zwischenschichtkationen in Funktion von der Schichtladung x dargestellt. Die Kurven für die schwach quellenden Alkali-Verbindungen sind gestrichelt eingezeichnet. (Man beachte, daß es sich hierbei nicht um die übliche Potentialdarstellung gegen einen Abstand handelt. Eine solche wäre in diesem Fall nicht stetig, da das Potential nur diskrete Werte in den einzelnen Quellungsstufen einnimmt.) Die elektrischen Schichtenergien verlaufen gleichmäßig mit der Schichtladung x . Von $x = 0,4 e_0/\text{FE}$ bis $x = 1 e_0/\text{FE}$ wachsen sie etwa um einen Faktor zwei bis drei. Die Absolutwerte betragen nicht einige hundert cal/g wie vielfach vermutet (36, 24), sondern nur einige zehn cal/g. Dies ist eine Größenordnung, die man aus den gemessenen Quellungswärmen (4, 24) erwarten kann. Die Unterschiede in den Absolutwerten zwischen den mit ein- oder zweiwertigen Kationen belegten Verbindungen und der Gang mit der Kationengröße können am besten

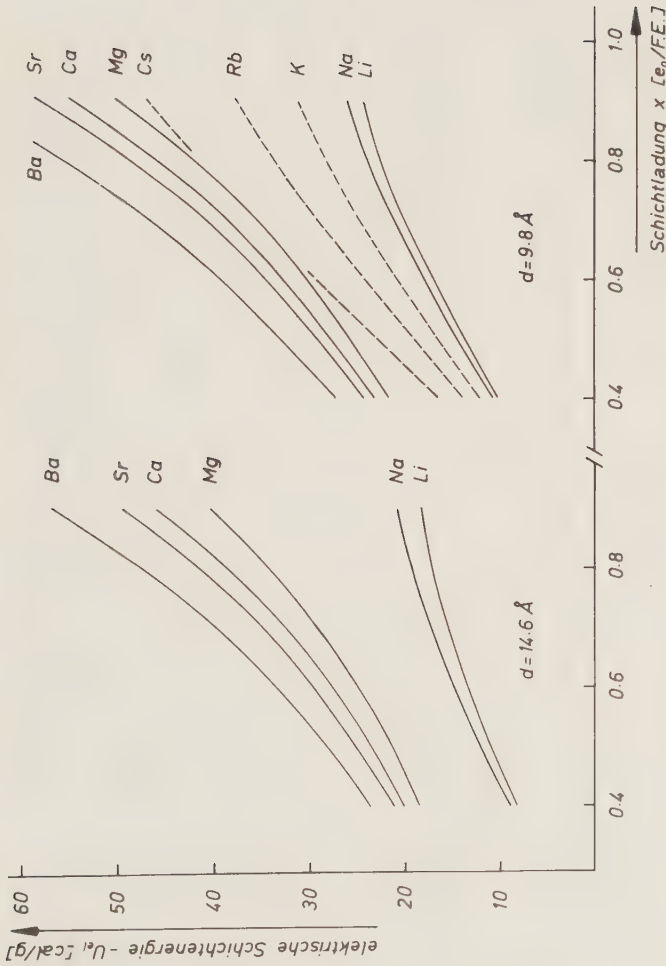


Abbildung 62 Elektrische Schichtenergien $-U_{el}$ aus dem statistischen Modell beidelitischer Ladungsverteilung für Alkali- und Erdalkali-Zwischenschichtkationen in Funktion von der Schichtladung x . Rechts die Energien für die trockenen Kristalle, links die für die 2te Quellungsstufe unter Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = 100$ des Zwischenschichttraumes und der Lage der Kationen.

d-Wert ($\text{\AA}$)	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	Na	K	Rb	Cs
9,8 (trocken)	30,1	32,7	34,5	39,2	17,1	17,9	20,8	24,2	29,2
10,25 (Ote Stufe)	26,5	29,4	31,2	32,2	14,7	16,1	18,5	21,7	26,2
14,6 (2te Stufe)	24,5	27,4	29,2	30,2	13,3	14,6			
Differenz von trocken auf Ote	3,6	3,4	3,3	4,0	2,3	1,8	2,3	2,5	3,0
Differenz von Oter auf 2te	ca. 2,0				ca. 1,5				

Tabelle 18 Beispiel für die nach dem statistischen Modell beidellitischer Ladungsverteilung berechneten elektrischen Schichtenergien $-U_{el}$ für alle Erdalkali- und Alkali-Zwischenschichtkationen für eine Schichtladung $x = 0,6 e_o/FE$ in cal/g (g-Silicat) in der trockenen Form und in der Oten und 2ten Quellungsstufe. Die Differenzen in den letzten beiden Zeilen stellen die elektrischen Quellungsarbeiten $\Delta U'_{el}$ zur Schichtaufweitung und zur Veränderung der Kationenlage dar.

an Hand von Tabelle 18 diskutiert werden, die ein Beispiel für eine Schichtladung $x = 0,6 e_0/\text{FE}$ zeigt:

Die Absolutwerte bei zweiwertigen Zwischenschichtkationen sind nahezu doppelt so groß wie bei einwertigen von gleichem Radius. Dies gilt z.B. für die Mg-Verbindung in der trockenen Form mit 30,1 cal/g und die Li-Verbindung mit 17,1 cal/g. Dieses Ergebnis kann leicht qualitativ erklärt werden: Im statistischen Mittel bringt die Besetzung eines Kationenplatzes mit einem zweiwertigen Zwischenschichtkation gegenüber der Besetzung mit einem einwertigen etwa den vierfachen Beitrag zur elektrostatischen Gesamtanziehung zwischen den Silicatschichten. Bei quantitativem Austausch ist jedoch die Zahl der einwertigen Zwischenschichtkationen doppelt so groß.- Es gilt also ganz allgemein, daß die Wechselwirkung zwischen den Silicatschichten in der trockenen Form und in der Otten Quellungsstufe bei zweiwertigen Zwischenschichtkationen erheblich stärker ist als bei einwertigen.

In Abb. 65 ist die Differenz der berechneten elektrischen Schichtenergie für ein- und zweiwertige Kationen von der trockenen Form auf die Otten Quellungsstufe als elektrische Quellungsarbeit - U'_{el} gegen die Schichtladung x dargestellt. Diese Arbeit wird bei der Hydratation der Silicatschichten durch die isolierten Wassermoleküle frei und kann zur Aufweitung der Silicatschichten auf den d-Wert der Otten Quellungsstufe verwendet werden. Man sieht, daß die theoretischen Werte zwischen 1 cal/g und 4 cal/g für einwertige und zwischen 2,5 cal/g und 8 cal/g für zweiwertige Zwischenschichtkationen liegen. Hier zeigt sich übrigens eine Anomalie für das Mg- und das Li-Ion, die so klein sind, daß sie bereits leicht in die Silicatschichten eintauchen. Deshalb sind die elektrischen Quellungsarbeiten dafür etwas höher als erwartet. Aus Tabelle 18 entnimmt man bei einer Schichtladung von $x = 0,6 e_0/\text{FE}$ für diese elektrische Quellungsarbeit Werte von 3 bis 4 cal/g für zweiwertige und von 2 bis 3 cal/g für einwertige Zwischenschichtkationen. Die Otten Quellungsstufe wurde bisher in der Kalorimetrie bei der Messung von Quellungswärmen nicht beachtet. Man sieht, daß Fehler in der Größenordnung von einigen

cal/g möglich sind, wenn man die Anfangswerte nicht genügend sorgfältig einstellt, also z.B. nicht vollständig nach den vorn ausgearbeiteten Kriterien (siehe S. 99) vor dem Einsetzen trocknet.

Durchführung der Rechnungen für die 2te Quellungsstufe, Rolle der symmetrisch geladenen hexagonalen Ganzlöcher im Hydrationsmechanismus

Diese Rechnungen unterscheiden sich grundsätzlich von den vorangegangenen, da der veränderten Lage der Kationen und der Dielektrizitätskonstanten ϵ des hydratierten Zwischenschicht- raumes Rechnung getragen wird. Die Berechnung der elektrischen Schichtenergien wird in drei Schritten durchgeführt: Zunächst wird die Arbeit für die reine Schichtaufweitung auf den d-Wert der 2ten Quellungsstufe mit einem Zwischenschichtmedium von $\epsilon = 100$ berechnet und dann die Arbeit, die erforderlich ist, um die Zwischenschichtkationen in diesem Medium in die Schicht- zwischenraummitte zu schieben und schließlich werden diese beiden Energiewerte zu den bekannten elektrischen Schichtenergien der 0ten Quellungsstufe addiert.

- a) Berechnung der Energie für die Schichtaufweitung: Die elektrischen Schichtenergien für den Schichtabstand der 2ten Quellungsstufe ($d = 14,6 \text{ \AA}$) werden zunächst wie für die 0te Quellungsstufe berechnet, ohne daß die Lage der Kationen verändert wird. Dann werden die Energiedifferenzen zur 0ten Quellungsstufe gebildet. Nun wird in einem Gedankenexperiment die dimolekulare Wasserschicht zwischen die aufgeweiteten Silicatschichten eingebaut. Deshalb müssen diese Differenzen durch die Dielektrizitätskonstante 100 dividiert werden, um die Beiträge zur Quellungsarbeit durch die Schichtaufweitung zu erhalten. Diese sind sehr gering und liegen bei wenigen Zehnteln cal/g.
- b) Berechnung der Verschiebungsenergie für die Kationen: Dazu werden zunächst die Verläufe der Bindungsenergie $-U''_{el}$ von einer Silicatschicht zur anderen innerhalb der verschiedenen geladenen hexagonalen Ganzlöcher für ein- und zweiwertige Kationen berechnet. (Hierfür wird mit negativen Ganzladun-

gen gerechnet, siehe S. 170) Dies bedeutet, daß sich für die Lage nahe der Silicatschicht eine zu große Bindungsenergie (zu große negative Ladung) und für die Lage nahe der Schichtzwischenraummitte eine zu kleine Bindungsenergie (fehlende zweite Näherung) ergibt, d.h. die Schiebeenergie wird zu gering werden. Diese elektrischen Bindungsenergien sind in den Abb. 63 und 64 wiedergegeben. In diesen schematischen Darstellungen liegt die ladungshöhere Seite eines Ganzloches immer links. Die Energieskala wurde so normiert, als ob die Elementarzelle jeweils allein aus zwei Ganzlöchern der betreffenden Sorte bestünde. Die Potentialverläufe in den nicht von Kationen besetzten Ganzlöchern sind gestrichelt gezeichnet. Man erkennt, daß das Potentialminimum immer - außer bei den symmetrischen Ganzlöchern N_{21} , N_{42} und N_6 - auf der linken ladungshöheren Seite liegt. In einem weiteren Gedankenexperiment werden die Zwischenschichtkationen aus ihrer einseitigen Lage aus dem Potentialminimum gegen den Potentialberg bei den symmetrischen Ganzlöchern bzw. gegen den Potentialanstieg bei allen anderen im Medium der Dielektrizitätskonstanten 100 in die Schichtzwischenraummitte geschoben. Diese Schiebeenergien werden entsprechend der statistischen Besetzung für die repräsentative Elementarzelle berechnet. Sie liegen in der Größenordnung von wenigen cal/g und sind jeweils dieselben für ein- respektive zweiwertige Zwischenschichtkationen.

Rolle der symmetrisch geladenen hexagonalen Ganzlöcher im Hydrationsmechanismus

Der Potentialanstieg bis zur Schichtzwischenraummitte ist für zweiwertige Zwischenschichtkationen doppelt so hoch wie für einwertige (Abb. 63 und 64). Er ist besonders niedrig für alle symmetrischen Ganzlöcher. Diese sind, wie vorn gezeigt wurde, bei einer Schichtladung $x = 0,6 e_0/FE$ mit 28 % aller besetzten Plätze bei den zweiwertigen und mit 38 % bei den einwertigen Kationen sehr stark vertreten. Aus diesem Grunde müssen die symmetrischen Ganzlöcher auch im Hydrationsmechanismus eine ausgezeichnete Rolle spielen, denn die Kationen können in diesen Löchern am leichtesten zur Schichtzwischenraummitte geschoben werden, um dort eine vollständige Hydrathülle aus-

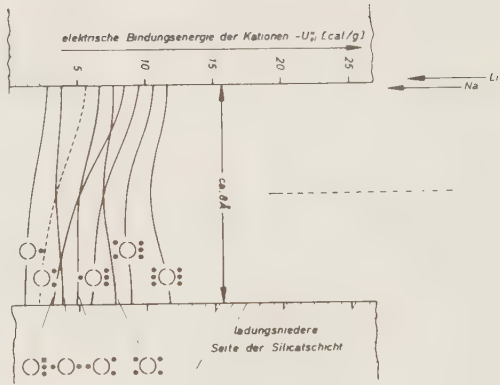


Abbildung 63 Elektrische Bindungsenergie $-U_{el}^0$ in der 2ten Quellungsstufe von Alkali-Zwischenschichtkationen in Abhängigkeit von deren Lage über dem Zentrum des hexagonalen Loches für die Ganzlöcher verschiedener Ladung. Die Energieskala wurde so normiert, als ob die Elementarzelle jeweils aus zwei Ganzlöchern der betreffenden Sorte bestünde. Die Pfeile links oben markieren die Extremalage der Zwischenschichtkationen von verschiedenen Radius auf der ladungsniedrigeren Seite der Silicatschicht.

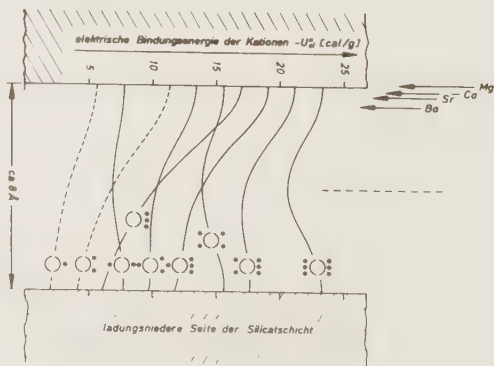


Abbildung 64 Elektrische Bindungsenergie $-U_{el}^0$ in der 2ten Quellungsstufe von Erdalkali-Zwischenschichtkationen in Abhängigkeit von deren Lage über dem Zentrum des hexagonalen Loches für die Ganzlöcher verschiedener Ladung. Die Energieskala wurde so normiert, als ob die Elementarzelle jeweils aus zwei Ganzlöchern der betreffenden Sorte bestünde. Die Pfeile links oben markieren die Extremalage der Zwischenschichtkationen von verschiedenen Radius auf der ladungsniedrigeren Seite der Silicatschicht.

zubilden. Der Hydrationsprozeß muß also bei den Zwischenschichtkationen in den symmetrischen Löchern beginnen. Diese Kationen binden den ersten Teil des unbeweglichen Hydratwassers der ersten Sorte und legen durch die Geometrie ihrer Hydrathülle bereits den Schichtabstand für die nächste Quellungsstufe fest (siehe S. 27).

Die Hydrationsenthalpie sollte auch im anisotropen Medium für die Erdalkalikationen 4 bis 5 mal größer sein als für die Alkalikationen. Den letzteren steht also ein viel niedrigerer Energiebetrag zur Verfügung, um die Kationen in die Zwischenschichttraummitte zu schieben. An dieser Stelle kann der röntgenographische Befund (siehe S. 32), daß die zweiwertigen Kationen alle bis zur Mitte rücken und daß die einwertigen Kationen diffuser im Schichtzwischenraum liegen können, qualitativ gedeutet werden: Im Falle von Li^+ und Na^+ als Zwischenschichtkation reicht der Energiebetrag nicht aus, um die Kationen in den unsymmetrischen Löchern ganz in die Mitte zu schieben. Aus der Tatsache, daß sich ungefähr der gleiche d-Wert wie bei zweiwertigen Zwischenschichtkationen einstellt, folgt andererseits, daß zumindest die in den niedrig geladenen symmetrischen Löchern sitzenden Kationen mehr oder weniger ganz in die Mitte rücken und eine vollständige Hydrathülle ausbilden.

Es liegt die Vermutung nahe, daß immer dann keine Quellung über die Ote Quellungsstufe hinaus erfolgt, wenn der Energiebetrag aus der Hydratation auch für die in den am niedrigsten geladenen symmetrischen hexagonalen Ganzlöchern sitzenden Kationen nicht mehr ausreicht, um eine vollständige Hydrathülle auszubilden. Die Kationen müssen dann auf ihrer Silicatschichtseite in den hexagonalen Halblöchern sitzen bleiben. Es erfolgt eine Fixierung der austauschfähigen Zwischenschichtkationen, wie bei den mit K, Rb und Cs belegten beidellitischen glimmerartigen Schichtsilicaten (67).

Im Falle von Li und Na als Zwischenschichtkationen bildet sich eine diffuse Ionendoppelschicht aus, deren Struktur eng mit den in Abb. 63 dargestellten Potentialverläufen in den hexa-

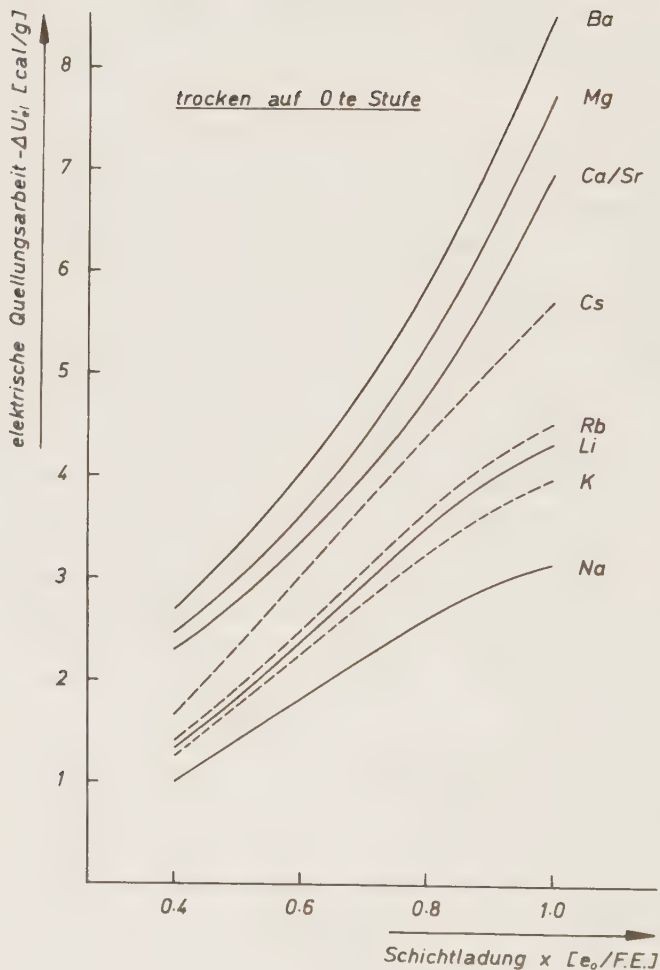


Abbildung 65 Elektrische Quellungsarbeit $\Delta U'_{el}$ in Abhängigkeit von der Schichtladung x , die für ein- und zweiwertige Zwischenschichtkationen aufgebracht werden muß, um die Silicatschichten vom trockenen Zustand auf den d-Wert der 0ten Quellungsstufe aufzuweiten. Dabei bleiben die Kationen noch in den hexagonalen Löchern.

gonalen Löchern verschiedener Ladung zusammenhängt: Die Ionen in den symmetrisch geladenen pseudohexagonalen Ganzlöchern liegen nahe der Schichtzwischenraummitte, die in den asymmetrisch geladenen mehr oder weniger diffus. Für diese Verbindungen käme daher noch ein weiterer elektrischer Abstoßungsterm aus der diffusen Ionendoppelschicht hinzu (66), der in den Rechnungen nicht berücksichtigt wurde. Dieser vermindert die Anziehung zwischen den Silicatschichten bei einwertigen Zwischenschichtkationen noch mehr gegenüber den mit zweiwertigen belegten Verbindungen.

- c) Addition der Energien: Die Energien, die für die Schichtaufweitung und für das Verschieben der Zwischenschichtkationen bis zur Schichtzwischenraummitte aufgebracht werden müssen, ergeben zusammen die elektrische Quellungsarbeit $\Delta U'_{el}$, die von der 0ten Quellungsstufe bis auf den Schichtabstand der 2ten Quellungsstufe erforderlich ist. Sie ist gleich der Differenz der elektrischen Schichtenergien dieser beiden Quellungsstufen. Es ist bemerkenswert, daß diese im wesentlichen aus dem Anteil der Schiebeenergie für die Zwischenschichtkationen besteht.

Die elektrische Quellungsarbeit $\Delta U'_{el}$ ist in Abb. 66 für die ein- und zweiwertigen Zwischenschichtkationen gegen die Schichtladung x dargestellt. Ihr Absolutwert liegt zwischen 1 cal/g und 4 cal/g für die zweiwertigen und zwischen 1 cal/g und 2,5 cal/g für die einwertigen Kationen. In Tabelle 18 ist für eine Schichtladung $x = 0,6 e_0/FE$ die Differenz der elektrischen Schichtenergien von der 0ten auf die 2te Quellungsstufe aufgeführt. Sie beträgt für die zweiwertigen Kationen etwa 2 cal/g und für die einwertigen etwa 1,5 cal/g.

Schließlich werden die elektrischen Schichtenergien U_{el} für die 2te Quellungsstufe durch Addition dieser elektrischen Quellungsarbeit $\Delta U'_{el}$ zu den elektrischen Schichtenergien der 0ten Quellungsstufe berechnet. Sie sind in Abb. 62 für die quellenden Alkalikationen und für alle Erdalkalikationen für die 2te Quellungsstufe ($d = 14,6 \text{ \AA}$) auf der

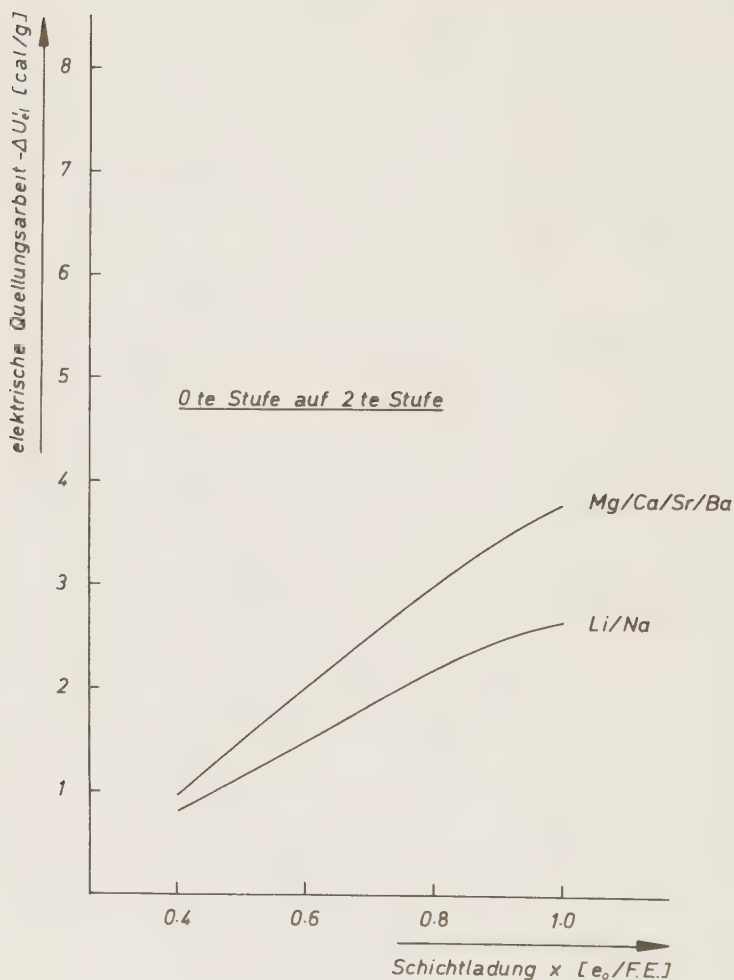


Abbildung 66 Elektrische Quellungsarbeit $\Delta U'_{el}$ in Abhängigkeit von der Schichtladung x , die für ein- und zweiwertige Zwischenschichtkationen aufgebracht werden muß, um die Silicatschichten von der 0ten Quellungsstufe auf den d-Wert der 2ten Quellungsstufe aufzuweiten. Dabei ist eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 100$ des hydratierten Zwischenschicht- raumes und die jeweilige Lage der Kationen berücksichtigt.

linken Seite dargestellt. Rechts daneben sind zum Vergleich nochmals die elektrischen Schichtenergien für die trockene Form ($d = 9,8 \text{ \AA}$) wie in Abb. 61 gebracht.

In Tabelle 18 sind die elektrischen Schichtenergien für die 2te Quellungsstufe am Beispiel von $x = 0,6 \text{ e}_0/\text{FE}$ angegeben: Die Energien für zweiwertige Zwischenschichtkationen bleiben etwa doppelt so groß wie die bei einwertigen von gleichem Radius. Man entnimmt aus der Tabelle z.B. für Mg^{2+} eine Energie von 24,5 cal/g und für Li^+ eine solche von 13,3 cal/g. Daraus läßt sich verstehen, daß in Grenzfällen die Quellung bei einwertigen Zwischenschichtkationen erst bei einer größeren Zahl von monomolekularen Wasserschichten limitiert wird als bei zweiwertigen.

Die Möglichkeiten, die in den Rechnungen nach dem statistischen Modell beidellitischer Ladungsverteilung stecken, sind durch die oben eingeschobenen kurzen qualitativen Diskussionen noch lange nicht ausgeschöpft. Vor allem jedoch müssen die quantitativen Aussagen genauer an experimentellem Material überprüft werden. Im Augenblick können die Ergebnisse der Rechnungen das qualitative Quellungsverhalten erklären. Es ist zu erwarten, daß sie auch bei einer genaueren Deutung experimenteller Quellungswärmen von Nutzen sein werden.

XIII. Anhang: Meßwerte und die Auswertschritte

Anhang I.1 Abhängigkeit der Meßwerte an den DK-Meßgeräten von der Kristalldicke an einem natürlichen YR-Vermikulit (Eichung: B 22026802)

a (cm)	v (Hz)	S _M (Skt)	S _x (Skt)	C _x (pF)	C' _x (pF)	C' _x a (pF cm)
0,04	30	3214	515	11,00	12,77	0,51
	4k	2854	242	5,20	6,97	0,28
	100k	2730	127	3,12	4,89	0,20
	10M	2918	123	1,35	3,12	0,12
0,025	30	3445	746	16,00	17,77	0,44
	4k	3011	399	8,55	10,32	0,26
	100k	2807	204	4,93	6,70	0,17
	10M	3035	240	2,64	4,41	0,11
0,019	30	3408	707	15,10	16,87	0,32
	4k	3076	464	9,90	11,67	0,22
	100k	2900	297	6,88	8,65	0,16
	10M	3151	356	3,90	5,67	0,11
0,016	30	3557	862	18,40	20,17	0,32
	4k	3085	473	10,10	11,87	0,19
	100k	2871	268	6,35	8,12	0,13
	10M	3187	392	4,30	6,07	0,10
0,011	30	3923	1224	26,20	27,97	0,31
	4k	3230	618	13,22	14,99	0,16
	100k	2967	364	8,24	10,01	0,11
	10M	3339	544	5,98	7,75	0,09
0,009	30	4093	1394	29,80	31,57	0,29
	4k	3451	839	17,90	19,67	0,18
	100k	3082	479	11,13	12,90	0,12
	10M	3458	663	7,30	9,07	0,08
0,006	30	4824	2125	45,4	47,17	0,29
	4k	3798	1186	25,35	27,12	0,16
	100k	3307	704	14,75	16,55	0,10
	10M	3970	1175	12,92	14,69	0,09

Anhang II.1 Bestimmung der d-werte von Mg-YR-Vermikulit in der 2ten Quellungsstufe, Drehkristallaufnahme in großer Kammer, Cu k_{α} -Strahlung

4ϑ	ϑ	$\sin \vartheta$	d/n	Ordnung	d (Å)
12,25	3,06	533,5	14,43	001	14,43
24,6	6,15	107	7,19	002	14,38
36,9	9,23	160,5	4,81	003	14,41
61,8	15,45	266,7	2,88	005	14,41
74,9	18,73	321	2,40	006	14,40
87,7	21,93	374	2,06	007	14,42
100,65	25,16	428	1,797	008	14,38
114,3	28,58	479	1,607	009	14,47
128,8	32,2	533	1,443	0010	14,43
145,0	36,25	591	1,302	0011	14,33
158,6	39,65	638	1,204	0012	14,46
192,0	48,0	744	1,036	0014	14,50
216,6	54,15	813	0,948	0015	14,23
233,8	58,45	853	0,904	0016	14,47

Mittelwert bis zu 0010 14,41

Anhang II.2 Bestimmung der d-Werte von Ca-YR-Vermikulit in der 2ten Quellungsstufe, Drehkristallaufnahme in großer Kammer, Cu k_{α} -Strahlung

4ϑ	ϑ	$\sin \vartheta$	d/n	Ordnung	d (Å)
12,0	3,0	524	14,70	001	14,70
23,95	5,99	104,3	7,38	002	14,76
36,0	9,0	156,7	4,91	003	14,73
48,2	12,05	208,8	3,685	004	14,72
60,4	15,1	260,5	2,95	005	14,76
85,6	21,4	366	2,1	007	14,70

Mittelwert bis zu 007 14,73

Anhang II.3 Bestimmung der d-Werte von Sr-YR-Vermikulit in der 2ten Quellungsstufe, Drehkristallaufnahme in kleiner Kammer, Cu k_{α} -Strahlung

2ϑ	ϑ	$\sin \vartheta$	d/n	Ordnung	d (Å)
6	3	524	14,70	001	14,70
12,05	6,025	105	7,33	002	14,66
18,1	9,05	157,1	4,90	003	14,69
24,2	12,1	209,7	3,67	004	14,68
30,3	15,15	261,5	2,94	005	14,72
42,9	21,45	367	2,1	007	14,70

Mittelwert bis zu 007 14,69

Anhang II.4 Bestimmung der d-Werte von Ba-YR-Vermikulit in der 2ten Quellungsstufe, Drehkristallaufnahme in kleiner Kammer, Cu k_{α} -Strahlung

2ϑ	ϑ	$\sin \vartheta$	d/n	Ordnung	d (Å)
6,1	3,05	53,2	14,48	001	14,48
12,15	6,08	106,1	7,26	002	14,52
18,3	9,15	159	4,84	003	14,52
24,6	12,3	213	3,615	004	14,47
30,7	15,35	265,5	2,9	005	14,49

Mittelwert bis zu 005 14,50

Anhang II.5 Bestimmung der d-Werte von Sr-Batavit in der 2ten Quellungsstufe, Drehkristallaufnahme in kleiner Kammer, Cu k_{α} -Strahlung

2ϑ	ϑ	$\sin \vartheta$	d/n	Ordnung	d (Å)
6,1	3,05	532,0	14,47	001	14,47
12,2	6,1	106,2	7,29	002	14,48

2ϑ	ϑ	$\sin \vartheta$	d/n	Ordnung	d (Å)
18,3	9,15	159	4,84	003	14,52
24,4	12,2	213	3,62	004	14,48
30,7	15,35	265	2,90	005	14,50
43,4	21,7	371	2,075	007	14,52
50,5	25,0	423	1,82	008	14,55
63,8	31,9	529	1,455	0010	14,55

Mittelwert bis zu 0010 14,51

Anhang II.6 Bestimmung der d-Werte von Ba-Batavit in der 2ten Quellungsstufe, Drehkristallaufnahme in kleiner Kammer, Cu k_{α} -Strahlung

2ϑ	ϑ	$\sin \vartheta$	d/n	Ordnung	d (Å)
6,1	3,05	532	14,48	001	14,48
12,15	6,08	106,1	7,26	002	14,52
18,2	9,1	158,2	4,86	003	14,58
24,4	12,2	211,5	3,64	004	14,56
30,4	15,2	262,3	2,93	005	14,66
43,0	21,5	367	2,1	007	14,68
49,5	24,8	420	1,832	008	14,64
56,1	28,05	471	1,635	009	14,71
62,8	31,4	522	1,474	0010	14,74
70,1	35,05	575	1,340	0011	14,72
77,7	38,9	629	1,225	0012	14,69

Mittelwert bis zu 0012 14,64

Anhang II.7 Bestimmung der d-Werte von lufttrockenem Sr-YR-Ver-
mikulit (1te Quellungsstufe), Drehkristallaufnahme in großer
Kammer, Cu κ -Strahlung, im abgeschmolzenen Markröhrchen

4ϑ	ϑ	$\sin \vartheta$	d/n	Ordnung	d (Å)
14,6	3,65	637	12,1	001	12,10
61,5	15,4	265	2,91	004	11,62
92,6	23,15	394	1,95	006	11,69
128	32	530	1,45	008	11,60

Mittelwert bis zu 008 11,75

Anhang II.8 Bestimmung der d-Werte von lufttrockenem Ba-YR-Ver-
mikulit (0te Quellungsstufe), Drehkristallaufnahme in großer
Kammer, Cu κ -Strahlung, im abgeschmolzenen Markröhrchen

4ϑ	ϑ	$\sin \vartheta$	d/n	Ordnung	d (Å)
16,8	4,2	734	10,51	001	10,51
36,0	9,0	156,1	4,93	002	9,90
50,8	12,7	220	3,51	003	10,50
88,1	22	375	2,05	005	10,25
146	36,5	593	1,3	008	10,40
200	50	765	1,01	0010	10,10
230	57,5	842	0,915	0011	10,10

Mittelwert bis zu 0011 10,25

Anhang III.1 Eichung B 7116301 mit leerer Einkristallmeßzelle,
Elektrodenabstand 0,01 cm, 25°C

v (Hz)	S _Z (Skt)	F _Z x G _Z (Skt)	R _Z (kΩ)	v (Hz)	S _Z (Skt)	F _Z x G _Z (Skt)	R _Z (kΩ)
30	2886	4 · 10 ⁻⁴		5k	2755	7 · 10 ⁻⁷	
35	2886	3,5		5k	2756	6,9	
40	2879	2,7		6k	2753	5,6	
50	2873	2,1		7k	2751	4,6	
60	2862	1,7		8k	2749	4	
70	2862	1,5		10k	2747	3,1	
80	2861	1,3		13k	2746	2,1	
100	2851	1 · 10 ⁻⁴		16k	2744	1,7	
130	2837	7,2 · 10 ⁻⁵		20k	2743	1,2 · 10 ⁻⁷	
170	2830	4,9		26k	2743	9,2 · 10 ⁻⁸	
170	2830	5		26k	2743	8,8	
200	2824	4,1		30k	2742	7,6	
250	2818	3,3		35k	2742	5,8	
300	2812	2,5		40k	2741	5,2	
350	2807	2,2		50k	2740	3,9	
400	2804	1,9		60k	2739	3,4	
500	2797	1,4		80k	2738	2,5	
600	2794	1,1 · 10 ⁻⁵		100k	2737	1,9 · 10 ⁻⁸	
700	2795	9 · 10 ⁻⁶		100k	2825		4400
800	2792	7,5		130k	2818		4300
1000	2787	5,6		160k	2816		3800
1k	2788	5,6		220k	2807		3300
1,3k	2783	4,1		300k	2805		2400
1,6k	2778	3,1		400k	2803		1900
2k	2775	2,4		500k	2793		1430
2,5k	2771	1,8		600k	2796		1320
3k	2768	1,4		700k	2792		1200
3,5k	2766	1,2 · 10 ⁻⁶		800k	2797		1100
4k	2760	9,3 · 10 ⁻⁷		1,1M	2785		1020

ν (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	R_z (k Ω)	ν (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	R_z (k Ω)
1,4M	2786		670	4M	2786		250
1,7M	2793		550	5,5M	2779		220
2M	2783		500	6,5M	2782		145
2,5M	2781		400	8M	2787		125
3M	2785		360	10M	2785		93

Anhang III.2 Eichung B 2126802 mit leerer Einkristallmeßzelle,
Elektrodenabstand 0,01 cm, 25°C

ν (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	S'_z (Skt)	ν (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	S'_z (Skt)
30	2894	$3,7 \cdot 10^{-4}$	838	1k	2815	$4,2 \cdot 10^{-6}$	
35	2891	3,25	838	1,3k	2810	3,1	
40	2889	2,7	833	1,6k	2804	2,5	
50	2872	1,65	830	2k	2804	1,9	
60	2867	1,35	829	2,5k	2802	1,5	
70	2864	$1,05 \cdot 10^{-4}$	829	3k	2798	1,2	
80	2857	$9,2 \cdot 10^{-5}$	826	3,5k	2796	$1 \cdot 10^{-6}$	
100	2851	6,9	826	4k	2790	$8 \cdot 10^{-7}$	
130	2848	5	824	5k	2787	5,9	
170	2843	3,8	824	5k	2788	6	
170	2839	3,8	830	6k	2785	4,8	
200	2837	2,9	828	7k	2783	4,2	
250	2832	2,1	827	8k	2782	3,6	
300	2833	1,8	826	10k	2780	2,9	
350	2827	1,5		13k	2778	2,1	
400	2825	1,3		16k	2776	1,65	
500	2820	$1 \cdot 10^{-5}$		20k	2775	$1,4 \cdot 10^{-7}$	
600	2823	$7,8 \cdot 10^{-6}$		26k	2774	$8,3 \cdot 10^{-8}$	
700	2820	6,3		26k	2774	8,3	
800	2815	5,1		30k	2774	7,8	
1000	2815	$4,1 \cdot 10^{-6}$		35k	2773	$7,1 \cdot 10^{-8}$	

ν (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	R_z (k Ω)	ν (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	R_z (k Ω)
40k	2773	$4,4 \cdot 10^{-8}$		700k	2792		1200
50k	2772	3,6		800k	2797		1100
60k	2771	3,1		1,1M	2785		1020
70k	2771	2,7		1,4M	2786		670
80k	2771	1,85		1,7M	2793		550
100k	2771	$1,85 \cdot 10^{-8}$		2M	2783		500
100k	2825		4400	2,5M	2781		400
130k	2813		4300	3M	2785		360
160k	2816		3800	4M	2786		250
220k	2807		3300	5,5M	2779		220
300k	2805		2400	6,5M	2782		145
400k	2803		1900	8M	2787		125
500k	2793		1430	10M	2785		93
600k	2796		1320				

Anhang III.3 Eichungen mit leerer Einkristallmeßzelle, Elektrodenabstand 0,01 cm

ν (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	R_z (k Ω)	ν (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	R_z (k Ω)
Eichung B 26096801, 25°C							
30	2786	$4,4 \cdot 10^{-4}$		30k	2580	$1,3 \cdot 10^{-7}$	
100	2734	$9,6 \cdot 10^{-5}$		100k	2571	$3,8 \cdot 10^{-8}$	
300	2697	$2,4 \cdot 10^{-5}$		100k	2738		4400
1k	2674	$6,9 \cdot 10^{-6}$		300k	2727		2200
1k	2672	$6,9 \cdot 10^{-6}$		1,1M	2708		910
3k	2637	$2,1 \cdot 10^{-6}$		3M	2707		350
10k	2598	$5,7 \cdot 10^{-7}$		10M	2704		90

Eichung B 6116802, 25°C

30	2763	$5,9 \cdot 10^{-4}$		300	2670	$1,3 \cdot 10^{-5}$	
100	2703	$9 \cdot 10^{-5}$		1k	2644	$3,8 \cdot 10^{-6}$	

v (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	R_z (k Ω)	v (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	R_z (k Ω)
1k	2644	$5,3 \cdot 10^{-6}$		100k	2825		4400
3k	2622	$1,1 \cdot 10^{-6}$		300k	2805		2400
10k	2601	$4,3 \cdot 10^{-7}$		1,1M	2785		1020
30k	2593	$1,8 \cdot 10^{-8}$		3M	2785		360
100k	2579	$1,5 \cdot 10^{-8}$		10M	2785		93

Eichung B 30126801, 25°C

30	2847	$3,8 \cdot 10^{-4}$		30k	2736	$7 \cdot 10^{-8}$	
100	2816	$6,7 \cdot 10^{-5}$		100k	2730	$1,6 \cdot 10^{-8}$	
300	2794	$1,8 \cdot 10^{-5}$		100k	2791		9000
1k	2777	$4,1 \cdot 10^{-6}$		300k	2773		2800
1k	2777	$4,1 \cdot 10^{-6}$		1,1M	2757		990
3k	2760	$1,1 \cdot 10^{-6}$		3M	2755		360
10k	2741	$2,65 \cdot 10^{-7}$		10M	2759		110

Eichung B 27016901, 25°C

30	2823	$3,5 \cdot 10^{-4}$		30k	2732	$6,3 \cdot 10^{-8}$	
100	2804	$6 \cdot 10^{-5}$		100k	2725	$1,5 \cdot 10^{-8}$	
300	2781	$1,6 \cdot 10^{-5}$		100k	2779		8000
1k	2766	$3,8 \cdot 10^{-6}$		300k	2774		2900
1k				1,1M	2760		1150
3k	2746	$1 \cdot 10^{-6}$		3M	2762		360
10k	2735	$2,4 \cdot 10^{-7}$		10M	2762		110

Eichung B 22036901, 25°C

30	2833	$3,7 \cdot 10^{-4}$		30k	2729	$6,4 \cdot 10^{-8}$	
100	2807	$6,5 \cdot 10^{-5}$		100k	2723	$1,7 \cdot 10^{-8}$	
300	2785	$1,75 \cdot 10^{-5}$		100k	2773		7500
1k	2768	$4,3 \cdot 10^{-6}$		300k	2761		2850
1k				1,1M	2747		1150
3k	2751	$1,1 \cdot 10^{-6}$		3M	2745		400
10k	2733	$2,6 \cdot 10^{-7}$		10M	2748		110

ν (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	R_z (k Ω)	ν (Hz)	S_z (Skt)	$F_z \times G_z$ (Skt)	R_z (k Ω)
---------------	----------------	---------------------------	------------------------	---------------	----------------	---------------------------	------------------------

Eichung B 5056901, 25°C bis 95°C

30				30k			
100				100k			
300				100k	2766		
1k				300k			
1k				1,0M	2740		
3k				3M			
10k				10M	2738		

Eichung B 20096901, 25°C bis 95°C

30	3088	$5,3 \cdot 10^{-4}$		30k	2866	$2,7 \cdot 10^{-7}$	
100	3037	$9,1 \cdot 10^{-5}$		100k	2816	$9 \cdot 10^{-8}$	
300	3006	$2,7 \cdot 10^{-5}$		100k	2932		1230
1k	2976	$7,1 \cdot 10^{-6}$		300k	2836		600
1k				1,0M	2776		280
3k	2944	$2,4 \cdot 10^{-6}$		3M	2754		170
10k	2903	$7,7 \cdot 10^{-7}$		10M	2745		70

Eichung B 7116901, 25°C bis 95°C

30				30k	2750	$8,6 \cdot 10^{-8}$	
100	2875	$1,3 \cdot 10^{-4}$		100k	2754	$1,4 \cdot 10^{-8}$	
300	2833	$3,15 \cdot 10^{-5}$		100k			
1k	2800	$6,15 \cdot 10^{-6}$		300k			
1k				1,0M			
3k	2779	$1,45 \cdot 10^{-6}$		3M			
10k	2760	$2,85 \cdot 10^{-7}$		10M			

Anhang IV.2 Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten für vollständig dehydrierten Ca-Vermikulit (Eichung: B 5056901)

ν (Hz)	t (°C)	25	35	45	55	65	75	85	95
10^5	S_M (Skt)	3236	3237	3243	3244	3254	3263	3265	3264
	S_X (Skt)	470	471	477	478	488	497	499	498
	C_X (pF)	5,17	5,17	5,24	5,27	5,37	5,46	5,48	5,48
	C_X' (pF)	6,94	6,94	7,01	7,04	7,14	7,23	7,25	7,25
	ϵ	2,61	2,61	2,64	2,65	2,68	2,72	2,73	2,73
10^6	S_M (Skt)	3202	3207	3211	3213	3218	3225	3231	3231
	S_X (Skt)	462	467	471	473	478	485	485	491
	C_X (pF)	5,08	5,13	5,17	5,21	5,27	5,33	5,40	5,40
	C_X' (pF)	6,85	6,90	6,94	6,98	7,04	7,10	7,17	7,17
	ϵ	2,58	2,60	2,61	2,63	2,65	2,67	2,70	2,70
10^7	S_M (Skt)	3197	3202	3204	3206	3211	3214	3228	3230
	S_X (Skt)	459	464	465	467	472	475	479	481
	C_X (pF)	5,05	5,10	5,12	5,13	5,18	5,22	5,27	5,29
	C_X' (pF)	6,82	6,87	6,89	6,90	6,95	6,99	7,04	7,06
	ϵ	2,57	2,58	2,59	2,59	2,61	2,63	2,65	2,66

Anhang IV.3 Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten für vollständig dehydrierten Sr-Vermikulit (Eichung: B 5056901)

ν (Hz)	t (°C)	25	35	45	55	65	75	85	95
10^5	S_M (Skt)	3152	3159	3160	3160	3161	3168	3168	3185
	S_x (Skt)	386	393	394	394	395	402	402	419
	C_x (pF)	4,24	4,32	4,33	4,33	4,34	4,42	4,42	4,60
	C'_x (pF)	6,01	6,09	6,10	6,10	6,11	6,19	6,19	6,37
	ϵ	2,84	2,88	2,89	2,89	2,89	2,93	2,93	3,02
10^6	S_M (Skt)	3122	3129	3129	3130	3134	3139	3139	3147
	S_x (Skt)	382	399	399	400	404	399	399	407
	C_x (pF)	4,20	4,38	4,38	4,40	4,45	4,38	4,38	4,46
	C'_x (pF)	5,97	6,15	6,15	6,17	6,22	6,15	6,15	6,23
	ϵ	2,83	2,91	2,91	2,92	2,94	2,91	2,91	2,95
10^7	S_M (Skt)	3121	3124	3125	3126	3127	3130	3132	3140
	S_x (Skt)	383	386	387	388	389	392	394	402
	C_x (pF)	4,22	4,25	4,26	4,27	4,28	4,32	4,33	4,43
	C'_x (pF)	5,99	6,02	6,03	6,04	6,05	6,09	6,10	6,20
	ϵ	2,84	2,85	2,85	2,86	2,86	2,88	2,89	2,93

Anhang IV.4 Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten für vollständig dehydrierten Ba-Vermikulit (Eichung: B 5056901)

ν (Hz)	t (°C)	25	35	45	55	65	75	85	95
10^5	S_m (Skt)	2879	3090	3094	3095	3098	3101	3102	3109
	S_x (Skt)	253	264	268	269	272	275	276	283
	C_x (pF)	278	290	295	296	299	303	304	311
	C'_x (pF)	455	467	472	473	476	480	481	488
	ϵ	246	252	255	255	257	259	260	264
10^6	S_m (Skt)	3050	3056	3054	3062	3062	3063	3063	3066
	S_x (Skt)	244	250	248	256	256	257	257	260
	C_x (pF)	268	275	273	281	281	283	283	286
	C'_x (pF)	445	452	450	458	458	460	460	463
	ϵ	240	244	243	247	247	248	248	250
10^7	S_m (Skt)	3054	3058	3059	3061	3061	3062	3061	3062
	S_x (Skt)	246	250	251	253	253	254	253	254
	C_x (pF)	270	275	276	278	278	279	278	279
	C'_x (pF)	447	452	453	455	455	456	455	456
	ϵ	242	244	245	246	246	246	246	246

Anhang V.1 Bestimmung des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der diel. Permeabilität für YR-Sr-Vermikulit, alle Meßpunkte (Eichung: B 7116801)

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	G'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	G'_x (pF)	ϵ'
trocken									
30	3098	212	6,30	2,98	350	2998	191	5,85	2,77
35	3092	206	6,18	2,93	400	2995	191	5,85	2,77
40	3088	209	6,24	2,96	500	2988	191	5,85	2,77
50	3073	200	6,05	2,87	600	2985	191	5,85	2,77
60	3067	205	6,15	2,92	700	2988	193	5,90	2,80
70	3061	199	6,03	2,86	800	2985	193	5,90	2,80
80	3052	191	5,85	2,77	1000	2980	193	5,90	2,80
100	3044	193	5,90	2,80	1k	2981	193	5,90	2,80
130	3028	191	5,85	2,77	1,3k	2975	192	5,88	2,79
170	3020	190	5,84	2,76	1,6k	2971	193	5,90	2,80
170	3019	189	5,82	2,76	2k	2967	192	5,88	2,79
200	3015	191	5,85	2,77	2,5k	2963	191	5,85	2,77
250	3008	190	5,84	2,76	3k	2960	192	5,88	2,79
300	3002	190	5,84	2,76					

Ote Stufe

30	3347	461	11,63	5,76	300	3140	328	8,79	4,35
35	3345	459	11,61	5,75	350	3126	319	8,60	4,26
40	3333	454	11,50	5,70	400	3116	312	8,45	4,18
50	3310	437	11,10	5,50	500	3101	304	8,27	4,09
60	3288	426	10,88	5,38	600	3085	291	8,00	3,96
70	3283	421	10,77	5,33	700	3075	280	7,76	3,84
80	3266	405	10,44	5,17	800	3067	275	7,65	3,79
100	3249	398	10,29	5,09	1000	3052	265	7,44	3,68
130	3224	387	10,06	4,98	1k	3055	267	7,49	3,71
170	3201	371	9,92	4,91	1,3k	3037	254	7,21	3,57
170	3197	367	9,62	4,76	1,6k	3032	255	7,23	3,58
200	3185	361	9,50	4,70	2k	3021	246	7,04	3,48
250	3155	337	8,98	4,45	2,5k	3011	240	6,91	3,42

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
3k	3004	236	6,82	3,38	100k	3217	392	6,09	3,01
3,5k	2997	231	6,70	3,32	130k	3217	399	6,15	3,01
4k	2994	234	6,78	3,36	160k	3217	399	6,15	3,04
5k	2986	231	6,70	3,32	220k	3215	395	6,12	3,04
5k	2986	230	6,69	3,31	300k	3202	393	6,09	3,03
6k	2979	226	6,60	3,27	400k	3198	395	6,12	3,01
7k	2976	225	6,59	3,26	500k	3198	398	6,15	3,03
8k	2967	218	6,43	3,18	600k	3191	392	6,09	3,04
10k	2962	215	6,37	3,15	700k	3188	393	6,09	3,01
13k	2957	211	6,29	3,11	800k	3185	390	6,06	3,01
16k	2953	209	6,24	3,09	1,1M	3187	390	6,06	3,00
20k	2951	208	6,22	3,08	1,4M	3175	389	6,05	3,00
26k	2948	205	6,15	3,04	1,7M	3175	383	5,99	3,00
26k	2947	204	6,13	3,04	2 M	3176	388	6,05	2,97
30k	2945	203	6,11	3,02	2,5M	3171	391	6,07	3,00
35k	2943	201	6,07	3,00	3 M	3173	387	6,01	2,97
40k	2943	202	6,09	3,02	4M	3178	392	6,15	3,04
50k	2940	200	6,05	3,00	5,5M	3161	382	6,03	2,99
60k	2939	200	6,05	3,00	6,5M	3175	393	6,15	3,04
80k	2936	198	6,00	2,97	8M	3184	397	6,14	3,04
100k	2934	197	5,99	2,97	10M	3177	392	6,09	3,01

1te Stufe

30	4457	1563	35,3	19,9	170	3933	1090	25,1	14,2
35	4431	1540	34,7	19,6	170	3933	1094	25,2	14,2
40	4389	1500	33,9	19,2	200	3886	1049	24,2	13,7
50	4319	1447	32,7	18,5	250	3823	991	23,0	13,0
60	4256	1389	31,5	17,8	300	3794	961	22,4	12,7
70	4228	1364	31,0	17,5	350	3752	925	21,6	12,2
80	4127	1270	29,0	16,4	400	3728	903	21,1	11,9
100	4075	1224	28,0	15,8	500	3680	860	20,2	11,4
130	3990	1142	26,3	14,9	600	3611	788	18,7	10,6

ν (Hz)	S_{M1} (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_{M1} (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
700	3580	760	18,05	10,2	60k	3069	298	8,19	4,63
800	3556	741	17,59	9,95	70k	3061	290	7,98	4,51
1000	3514	699	16,73	9,45	80k	3050	279	7,74	4,38
1k	3516	701	16,77	9,47	100k	3040	269	7,53	4,26
1,3k	3469	659	15,87	9,46	100k	3446	621	8,60	4,85
1,6k	3436	632	15,28	8,97	130k	3432	614	8,53	4,83
2k	3407	603	14,67	8,63	160k	3417	601	8,39	4,74
2,5k	3375	574	14,06	8,30	220k	3360	553	7,86	4,44
3k	3350	552	13,57	7,95	300k	3341	536	7,67	4,34
3,5k	3328	532	13,15	7,65	400k	3332	529	7,59	4,29
4k	3311	521	12,93	7,43	500k	3295	502	7,29	4,12
5k	3287	500	12,47	7,32	600k	3292	496	7,23	4,09
5k	3286	498	12,45	7,05	700k	3288	496	7,23	4,09
6k	3264	479	12,05	7,05	800k	3295	498	7,25	4,10
7k	3246	463	11,67	6,60	1,1M	3251	466	6,90	3,90
8k	3234	452	11,43	6,47	1,4M	3254	468	6,93	3,92
10k	3212	432	11,00	6,21	1,7M	3256	463	6,86	3,88
13k	3192	414	10,64	6,02	2M	3240	457	6,79	3,84
16k	3176	400	10,33	5,84	2,5M	3237	456	6,78	3,84
20k	3159	384	9,99	5,65	3M	3239	454	6,77	3,82
26k	3131	357	9,42	5,32	4M	3243	657	6,79	3,84
30k	3116	342	9,10	5,14	5,5M	3209	430	6,50	3,68
35k	3107	334	8,92	5,05	6,5M	3220	438	6,60	3,73
40k	3096	323	8,69	4,92	8M	3230	443	6,65	3,76
50k	3080	308	8,37	4,73	10M	3208	423	6,43	3,63

2te Stufe

30	1400	562	66,1	40,8	70	1251	421	50,0	35,5
35	1371	533	63,5	44,7	80	1235	409	48,7	34,6
40	1338	505	59,6	42,3	100	1217	391	46,6	33,0
50	1300	470	56,7	40,3	130	1181	357	42,7	30,3
60	1263	434	51,6	36,6	170	1163	339	40,1	28,4

ν (Hz)	S_{in} (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_{in} (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
170	1158	328	40,1	28,4	26k	3266	592	13,7	9,71
200	1146	318	38,6	27,4	30k	3229	555	13,42	9,53
250	1132	305	36,8	26,1	35k	3218	545	13,19	9,36
250	4465	1633	36,7	26,1	40k	3207	534	12,85	9,12
300	4388	1555	35,1	24,9	50k	3189	517	12,55	8,90
350	4324	1497	33,2	23,6	60k	3174	503	12,55	8,90
400	4264	1439	32,6	23,1	70k	3167	496	12,38	8,79
500	4180	1360	30,9	21,9	80k	3155	480	11,80	8,37
600	4111	1288	29,4	20,9	100k	3138	467	11,77	8,34
700	4075	1255	28,7	20,4	100k	3653	828	10,88	7,71
800	4027	1212	27,7	19,7	130k	3637	819	10,79	7,65
1000	3985	1170	26,8	19,0	160k	3625	809	10,67	7,57
1k	3991	1176	26,9	19,1	220k	3534	727	9,77	6,93
1,3k	3807	1097	25,2	17,9	300k	3513	708	9,55	6,77
1,6k	3751	1047	24,1	17,1	400k	3499	696	9,43	6,68
2k	3695	991	23,0	16,3	500k	3436	643	8,85	6,28
2,5k	3634	933	21,8	15,5	600k	3424	628	8,68	6,16
3k	3585	887	20,7	14,7	700k	3417	625	8,55	6,07
3,5k	3553	857	20,1	14,3	800k	3431	634	8,75	6,20
4k	3535	845	19,9	14,1	1,1M	3340	555	7,87	5,58
5k	3469	782	18,52	13,1	1,4M	3340	554	7,87	5,58
5k	3469	781	18,52	13,1	1,7M	3343	550	7,82	5,55
6k	3438	753	17,90	12,7	2M	3308	525	7,55	5,35
7k	3413	730	17,42	12,4	2,5M	3287	506	7,33	5,20
8k	3390	708	16,94	12,0	3M	3292	507	7,34	5,21
10k	3363	683	16,63	11,8	4M	3297	511	7,39	5,25
13k	3328	650	15,68	11,1	5,5M	3226	447	6,69	4,75
16k	3306	630	15,26	10,8	6,5M	3235	453	6,76	4,80
20k	3283	608	14,80	10,5	8M	3243	456	6,79	4,82
26k	3266	592	14,42	10,2	10M	3203	418	6,77	4,80

Anhang V.2 Bestimmung des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der diel. Permeabilität für YR-Mg-Vermikulit (repr.) (Eichung: B 30126801 und B 27016901)

v (Hz)	S _M (Skt)	S _x (Skt)	C' _x (pF)	ε'	v (Hz)	S _M (Skt)	S _x (Skt)	C' _x (pF)	ε'
trocken, p/p ₀ < 10 ⁻⁴									
30	3030	243	6,97	2,76	30k	2970	234	6,79	2,70
100	3053	237	6,84	2,71	100k	2962	232	6,73	2,67
300	3029	235	6,80	2,70	100k	3275	484	7,10	2,75
1k	3012	235	6,82	2,71	300k	3260	487	7,13	2,82
1k	3012	235	6,82	2,71	1,1M	3243	486	7,12	2,82
3k	2995	235	6,80	2,70	3M	3248	493	7,17	2,84
10k	2976	235	6,80	2,70	10M	3260	501	7,25	2,87
Ote Quellungsstufe, p/p ₀ = 5,4 · 10 ⁻³ und p/p ₀ = 1,7 · 10 ⁻²									
30	3275	452	11,43	4,59	100k	2950	225	6,59	2,65
100	3191	387	10,05	4,04	100k	3247	468	6,93	2,78
300	3112	331	8,86	3,56	300k	3227	453	6,77	2,72
1k	3052	286	7,89	3,17	1,1M	3202	442	6,63	2,66
3k	3016	270	7,55	3,03	3M	3201	439	6,60	2,65
10k	2981	246	7,03	2,82	10M	3206	444	6,66	2,67
30k	2963	231	6,71	2,69					
1te Quellungsstufe, p/p ₀ = 9,6 · 10 ⁻² und p/p ₀ = 2,6 · 10 ⁻¹									
30	3980	1157	26,47	12,2	100k	3046	321	8,64	3,96
100	3743	939	21,87	10,0	100k	3442	663	9,06	4,16
300	3553	772	18,27	8,38	300k	3373	599	8,36	3,83
1k	3380	614	14,97	6,87	1,1M	3294	534	7,64	3,50
3k	3261	515	12,77	5,86	3M	3265	503	7,30	3,35
10k	3174	439	11,17	5,12	10M	3252	490	7,16	3,28
30k	3104	372	9,72	4,46					
2te Quellungsstufe, p/p ₀ = 1									
30	4308	1485	33,07	18,7	3k	3392	646	15,57	8,80
100	3999	1195	27,37	15,5	10k	3249	514	12,97	7,33
300	3782	1001	23,17	13,1	30k	3180	448	11,37	6,42
1k	3576	810	19,07	10,8	100k	3089	364	9,57	5,40

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
100k	3532	753	10,07	5,68	3M	3297	535	7,77	4,38
300k	3428	654	8,97	5,07	10M	3270	508	7,37	4,16
1,1M	3342	582	8,17	4,61					

Anhang V.3 Bestimmung des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der diel. Permeabilität für YR-Wg-Vermikulit (Eichung: B 26096801)

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
trocken, $p/p_0 < 10^{-4}$									
30	3021	235	6,82	2,62	30k	2843	263	7,37	2,83
100	2976	242	6,97	2,68	100k	2814	243	6,97	2,68
300	2944	247	7,07	2,72	100k	3255	517	7,42	2,85
1k	2921	247	7,07	2,72	300k	3213	486	7,12	2,74
1k	2920	248	7,07	2,72	1,1M	3185	477	7,02	2,70
3k	2896	259	7,32	2,82	3M	3185	478	7,02	2,70
10k	2866	268	7,52	2,89	10M	3191	487	7,12	2,74

Ote Quellungsstufe, $p/p_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$									
30	3152	366	9,62	3,86	30k	2827	247	7,07	2,84
100	3058	324	8,72	3,50	100k	2813	242	6,97	2,80
300	2985	288	7,92	3,18	100k	3246	508	7,37	2,96
1k	2929	255	7,22	2,90	300k	3226	499	7,27	2,92
1k	2933	261	7,37	2,96	1,1M	3207	499	7,27	2,92
3k	2892	255	7,22	2,90	3M	3206	499	7,27	2,92
10k	2849	251	7,12	2,86	10M	3213	509	7,37	2,96

Ote Quellungsstufe, $p/p_0 = 1,7 \cdot 10^{-2}$									
30	3187	401	10,32	4,15	3k	2904	267	7,49	3,01
100	3071	337	8,97	3,60	10k	2860	262	7,38	2,96
300	2998	301	8,22	3,30	30k	2832	252	7,17	2,88
1k	2939	265	7,42	2,98	100k	2813	242	6,95	2,79
1k	2939	267	7,49	3,01	100k	3254	516	7,45	2,99

ν (Hz)	S_{li} (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_{li} (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
300k	3230	503	7,30	2,93	3M	3209	502	7,29	2,93
1,1M	3212	504	7,31	2,93	10M	3216	512	7,40	2,97
1te Quellungsstufe, $p/p_o = 4,4 \cdot 10^{-2}$									
30	3433	647	15,62	7,15	30k	2846	266	7,47	3,43
100	3292	558	13,72	6,30	100k	2818	247	7,06	3,24
300	3190	493	12,32	5,65	100k	3255	516	7,45	3,42
1k	3077	403	10,42	4,77	300k	3220	503	7,31	3,35
1k	3075	403	10,42	4,77	1,1M	3190	482	7,07	3,24
3k	2982	345	9,17	4,21	3M	3189	482	7,07	3,24
10k	2899	301	8,22	3,77	10M	3191	487	7,13	3,27
1te Quellungsstufe, $p/p_o = 9,6 \cdot 10^{-2}$									
30	3493	707	16,87	7,73	3k	2975	338	9,01	4,13
100	3293	559	13,77	6,33	10k	2892	294	8,06	3,69
300	3175	478	12,02	5,52	30k	2840	260	7,33	3,36
1k	3058	384	9,97	4,57	100k	2808	237	6,84	3,14
1k	3056	384	9,97	4,57					
2te Quellungsstufe, $p/p_o = 2,6 \cdot 10^{-1}$									
30	3762	976	22,67	12,8	300	3316	613	14,87	8,41
100	3487	753	17,87	10,1	1k	3163	489	12,27	6,92
2te Quellungsstufe, $p/p_o = 1$									
30	3789	1003	23,17	13,1	30k	2878	298	8,17	4,61
100	3527	793	18,77	10,6	100k	2830	259	7,32	4,14
300	3366	669	16,07	9,07	100k	3300	562	7,92	4,47
1k	3187	513	12,77	7,21	300k	3245	518	7,47	4,22
1k	3185	513	12,77	7,21	1,1M	3194	486	7,12	4,02
3k	3068	431	11,02	6,22	3M	3186	479	7,07	4,00
10k	2952	354	9,37	5,29	10M	3176	472	6,97	3,94

Anhang V.4 Bestimmung des Realteils ϵ' (ω) der diel. Permeabilität für YR-Ca-Vermikulit (Eichung: B 6116802 und B 30126801)

ν (Hz)	S_m (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_m (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
trocken, $p/p_o \leq 5,4 \cdot 10^{-3}$									
30	2993	230	6,69	2,51	30k	2829	236	6,82	2,56
100	2933	230	6,69	2,51	100k	2819	240	6,90	2,59
300	2902	232	6,74	2,53	100k	3288	453	6,75	2,54
1k	2883	239	6,89	2,59	300k	3273	463	6,87	2,58
1k	2883	239	6,89	2,59	1,1M	3245	460	6,83	2,57
3k	2862	240	6,90	2,59	3M	3245	457	6,79	2,55
10k	2839	238	6,86	2,58	10M	3251	466	6,89	2,59

Ote Quellungsstufe, $p/p_o = 1,7 \cdot 10^{-2}$ und $p/p_o = 4,4 \cdot 10^{-2}$									
30	3251	428	10,94	4,31	100k	2999	274	7,64	3,01
100	3185	381	9,92	3,90	100k	3362	571	8,05	3,17
300	3130	349	9,23	3,63	300k	3343	570	8,04	3,17
1k	3086	320	8,62	3,39	1,1M	3321	564	7,97	3,14
3k	3050	304	8,27	3,26	3M	3320	565	7,98	3,14
10k	3020	285	7,87	3,10	10M	3335	576	8,11	3,19
30k	3007	275	7,66	3,02					

1te Quellungsstufe, $p/p_o = 2,6 \cdot 10^{-1}$ und $p/p_o = 9,6 \cdot 10^{-2}$									
30	3559	712	16,99	7,62	100k	3008	278	7,72	3,46
100	3476	660	15,88	7,12	100k	3372	581	8,15	3,65
300	3381	587	14,32	6,43	300k	3342	579	8,03	3,60
1k	3275	498	12,45	5,58	1,1M	3311	554	7,86	3,53
3k	3177	417	10,67	4,78	3M	3311	556	7,88	3,53
10k	3085	344	9,13	4,09	10M	3321	564	7,97	3,57
30k	3031	295	8,09	3,63					

2te Quellungsstufe, $p/p_o = 4,4 \cdot 10^{-1}$									
30	4018	1195	27,37	15,5	1k	3487	721	17,17	9,69
100	3715	911	21,27	12,0	3k	3417	671	16,17	9,13
300	3566	785	18,57	10,5	10k	3355	620	15,07	8,51

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
30k	3291	559	13,77	7,76	1,1M	3500	740	9,91	5,59
100k	3214	489	12,27	6,93	3M	3444	682	9,28	5,24
100k	3769	990	12,67	7,14	10M	3416	654	8,97	5,06
300k	3656	882	11,48	6,48					

Anhang V.5 Bestimmung des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der diel. Permeabilität für YR-Sr-Vermikulit (Eichung : B 7116801)

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
trocken, $p/p_0 \leq 1,7 \cdot 10^{-2}$									
30	3098	212	6,30	2,98	30k	2932	190	5,84	2,77
100	3044	193	5,90	2,80	100k	2924	187	5,77	2,73
300	3002	190	5,84	2,76	100k	3200	375	5,90	2,80
1k	2980	193	5,90	2,80	300k	3182	377	5,92	2,80
1k	2981	193	5,90	2,80	1,1M	3161	376	5,91	2,80
3k	2960	192	5,88	2,79	3M	3159	374	5,88	2,79
10k	2939	192	5,88	2,79	10M	3164	379	5,94	2,81
Ote Quellungsstufe, $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-2}$									
30	3347	461	11,63	5,76	30k	2945	203	6,11	3,02
100	3249	398	10,29	5,09	100k	2934	197	5,99	2,97
300	3140	328	8,79	4,35	100k	3217	392	6,09	3,01
1k	3052	265	7,44	3,68	300k	3198	393	6,09	3,01
1k	3055	267	7,49	3,71	1,1M	3175	390	6,06	3,00
3k	3004	236	6,82	3,38	3M	3172	387	6,01	2,97
10k	2962	215	6,37	3,15	10M	3177	392	6,09	3,01
Ote Quellungsstufe, $p/p_0 = 9,6 \cdot 10^{-2}$									
30	3422	536	13,25	6,55	300	3205	393	10,19	5,04
100	3313	462	11,67	5,77	1k	3103	316	8,54	4,22

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
1te Quellungsstufe, $p/p_0 = 2,6 \cdot 10^{-1}$									
30	4457	1563	35,3	19,9	30k	3116	342	9,10	5,14
100	4075	1224	28,0	15,8	100k	3040	269	7,53	4,26
300	3794	961	22,4	12,7	100k	3446	621	8,60	4,85
1k	3514	699	16,73	9,45	300k	3341	536	7,67	4,34
1k	3516	701	16,77	9,47	1,1M	3251	466	6,90	3,90
3k	3350	552	13,57	7,65	3M	3239	454	6,77	3,82
10k	3212	432	11,00	6,21	10M	3208	423	6,43	3,63
2te Quellungsstufe, $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-1}$									
30	1400	562	66,1	46,8	30k	3229	555	13,7	9,71
100	1217	391	46,6	33,0	100k	3138	467	11,77	8,34
300	4388	1555	35,1	24,9	100k	3653	828	10,88	7,71
1k	3985	1170	26,8	19,0	300k	3513	708	9,55	6,77
1k	3991	1176	26,9	19,1	1,1M	3340	555	7,87	5,58
3k	3585	887	20,7	14,7	3M	3292	507	7,34	5,21
10k	3363	683	16,63	11,8	10M	3203	456	6,77	4,80

Anhang V.6 Bestimmung des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der diel. Permeabilität für YR-Ba-Vermikulit (Eichung: B 2126802)

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
trocken, $p/p_0 \leq 9,6 \cdot 10^{-2}$									
30	2993	99	3,89	2,10	30k	2886	112	4,17	2,25
100	2965	114	4,18	2,26	100k	2880	109	4,10	2,25
300	2938	106	4,04	2,18	100k	3087	262	4,64	2,51
1k	2925	110	4,13	2,23	300k	3073	268	4,72	2,54
1k	2925	110	4,13	2,23	1,1M	3055	270	4,74	2,56
3k	2910	112	4,17	2,25	3M	3054	269	4,73	2,56
10k	2892	112	4,17	2,25	10M	3060	275	4,79	2,59

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
1te Quellungsstufe, $p/p_0 = 2,6 \cdot 10^{-1}$									
30	3214	320	8,62	5,56	30k	2918	144	4,85	3,13
100	3125	274	7,62	4,92	100k	2904	133	4,62	2,98
300	3050	217	6,42	4,14	100k	3144	319	5,28	3,41
1k	2997	182	5,67	3,65	300k	3123	318	5,27	3,40
1k	2998	185	5,73	3,70	1,1M	3098	313	5,22	3,36
3k	2968	170	5,41	3,49	3M	3096	311	5,17	3,33
10k	2934	154	5,07	3,27	10M	3099	314	5,21	3,36
2te Quellungsstufe, $p/p_0 = 6,8 \cdot 10^{-1}$									
30	3442	548	13,52	10,8	30k	2941	167	5,34	4,27
100	3271	420	10,76	8,61	100k	2921	150	4,98	3,99
300	3162	329	8,81	7,05	100k	3184	359	5,72	4,57
1k	3072	257	7,27	5,81	300k	3153	348	5,60	4,48
1k	3074	259	7,30	5,84	1,1M	3126	341	5,52	4,42
3k	3019	221	6,50	5,20	3M	3122	337	5,48	4,38
10k	2967	187	5,76	4,61	10M	3119	334	5,45	4,36

Anhang V.7 Bestimmung des Realteils $\epsilon'(\omega)$ der diel. Permeabilität für Sr-Batavit (Eichung: B 27016901 und B 22036901)

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
trocken, $p/p_0 \leq 1,7 \cdot 10^{-2}$									
30	2963	140	5,96	2,82	100k	2857	132	5,72	2,71
100	2946	142	6,03	2,86	100k	3045	266	5,86	2,78
300	2921	140	5,96	2,82	300k	3037	263	5,83	2,76
1k	2909	143	6,02	2,85	1M	3021	261	5,79	2,74
3k	2889	143	6,02	2,85	3M	3020	258	5,75	2,72
10k	2870	135	5,82	2,76	10M	3023	261	5,79	2,74
30k	2862	130	5,67	2,69					

ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'	ν (Hz)	S_M (Skt)	S_x (Skt)	C'_x (pF)	ϵ'
0te Quellungsstufe, $p/p_0 = 2,6 \cdot 10^{-1}$ und $p/p_0 = 9,6 \cdot 10^{-2}$ und $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-2}$									
30	3088	255	9,41	4,66	100k	2872	149	6,24	3,09
100	3031	224	8,47	4,18	100k	3085	312	6,53	3,24
300	2986	201	7,79	3,86	300k	3073	312	6,53	3,24
1k	2950	182	7,23	3,58	1M	3053	306	6,45	3,19
3k	2921	170	6,86	3,40	3M	3051	306	6,45	3,19
10k	2894	161	6,59	3,26	10M	3051	303	6,42	3,18
30k	2883	154	6,39	3,16					
1te Quellungsstufe, $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-1}$									
30	3925	1092	34,57	19,5	100k	2901	178	7,09	4,01
100	3623	816	26,17	14,8	100k	3123	350	7,16	4,04
300	3276	491	16,45	9,30	300k	3091	330	6,85	3,87
1k	3111	343	12,03	6,80	1M	3042	295	6,32	3,57
3k	3012	261	9,59	5,42	3M	3031	286	6,18	3,49
10k	2954	221	8,38	4,73	10M	3034	286	6,18	3,49
30k	2927	198	7,70	4,35					
2te Quellungsstufe, $p/p_0 = 6,8 \cdot 10^{-1}$									
300	4171	1386	43,17	30,2	100k	3222	449	8,70	6,08
1k	3746	978	31,07	21,7	300k	3168	407	8,05	5,63
3k	3409	658	21,44	15,0	1M	3147	400	7,93	5,55
10k	3121	388	13,39	9,37	3M	3135	390	7,78	5,44
30k	3052	323	11,44	8,00	10M	3138	390	7,78	5,44
100k	2947	224	8,46	5,92					

Anhang VI.1 Bestimmung des diel. Verlustfaktors $\operatorname{tg} \delta$ für
YR-Ba-Vermikulit, alle Meßpunkte (Eichung: B 2126802)

v	S _M	F _M x G _M	tg δ	v	S _M	F _M x G _M	tg δ
(Hz)	(Skt)	(Skt)		(Hz)	(Skt)	(Skt)	
1te Stufe							
30	3214	8,3·10 ⁻⁴	0,243	4k	2959	1,7·10 ⁻⁶	9,04·10 ⁻²
35	3211	6,4	0,231	5k	2953	1,3·10 ⁻⁶	8,5
40	3183	5	0,241	5k	2953	1,3·10 ⁻⁶	8,53
50	3181	4,05	0,213	6k	2944	9,8·10 ⁻⁷	8,35
60	3166	3,5	0,204	7k	2941	8,1	7,85
70	3161	3,05	0,201	8k	2937	7,1	7,89
80	3150	2,5	0,195	10k	2934	5,3	8,07
100	3125	1,8	0,199	13k	2929	3,9	6,88
130	3113	1,3·10 ⁻⁴	0,184	16k	2926	3,05	6,36
170	3088	8,8·10 ⁻⁵	0,177	20k	2924	2,4	6,06
170	3087	8,8	0,176	26k	2920	1,55	5,70
200	3077	7,4	0,173	26k	2920	1,55	5,70
250	3063	5,8	0,166	30k	2918	1,3	5,82
300	3050	4,4	0,172	35k	2916	1,1·10 ⁻⁷	5,14
350	3044	3,6	0,158	40k	2915	9,2·10 ⁻⁸	5,01
400	3035	3	0,156	50k	2914	7,6	4,64
500	3025	2,3	0,147	60k	2911	5,5	4,48
600	3017	1,8	0,145	70k	2909	4,6	4,28
700	3012	1,5	0,137	80k	2908	3,3	4,28
800	3005	1,3	0,140	100k	2904	2,8·10 ⁻⁸	3,69·10 ⁻²
1000	2997	1·10 ⁻⁵	0,144	R _m (kΩ)			
1k	2998	9,8·10 ⁻⁶	0,144				
1,3k	2993	7	0,121	100k	3144	3900	3,69·10 ⁻²
1,6k	2987	5,4	0,113	130k	3144	3100	3,21
2k	2980	4	0,105	160k	3141	2700	2,96
2,5k	2973	3,05	0,102	220k	3129	2150	2,68
3k	2968	2,4	0,109	300k	3123	1670	2,18
3,5k	2963	2·10 ⁻⁶	9,5·10 ⁻²	400k	3123	1280	2,24
				500k	3113	1170	2,11·10 ⁻²

ν (Hz)	S_M (Skt)	$R_M(k\Omega)$	$tg\delta$	ν (Hz)	S_M (Skt)	$R_M(k\Omega)$	$tg\delta$
600k	3113	960	$1,97 \cdot 10^{-2}$	2,5M	3097	310	$1,27 \cdot 10^{-2}$
700k	3110	815	1,85	3M	3096	250	1,09
800k	3112	755	1,80	4M	3100	190	$1,07 \cdot 10^{-2}$
1,1M	3098	625	1,27	5,5M	3085	150	$9,85 \cdot 10^{-3}$
1,4M	3100	590	1,53	6,5M	3098	110	9,23
1,7M	3099	440	1,45	8M	3103	92	8,63
2M	3095	360	$1,34 \cdot 10^{-2}$	10M	3099	79	$8,40 \cdot 10^{-3}$

2te Stufe

$F_M \times G_n$ (Skt)				$F_M \times G_M$ (Skt)			
30	3442	$1,45 \cdot 10^{-3}$	0,356	1k	3074	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,216
35	3428	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,339	1,3k	3057	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,207
40	3392	$9 \cdot 10^{-4}$	0,345	1,6k	3049	$8,8 \cdot 10^{-6}$	0,194
50	3357	7,3	0,343	2k	3035	6,5	0,185
60	3326	5,2	0,324	2,5k	3025	4,9	0,178
70	3315	4,4	0,312	3k	3019	3,9	0,174
80	3302	3,7	0,306	3,5k	3011	3,1	0,169
100	3271	2,8	0,311	4k	3005	2,6	0,159
130	3251	2,05	0,283	5k	2997	2	0,154
170	3221	1,45	0,279	5k	2996	1,95	0,156
170	3221	1,45	0,282	6k	2989	1,55	0,147
200	3206	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,273	7k	2984	1,3	0,141
250	3178	$8,5 \cdot 10^{-5}$	0,264	8k	2975	$1 \cdot 10^{-6}$	0,143
300	3162	7,2	0,258	10k	2967	$7,9 \cdot 10^{-7}$	0,132
350	3148	5,8	0,253	13k	2960	5,7	0,125
400	3138	5,1	0,252	16k	2953	4,1	0,121
500	3116	3,8	0,245	20k	2950	3,4	0,112
600	3107	3	0,238	26k	2944	2,2	0,107
700	3097	2,5	0,229	26k	2944	2,2	0,107
800	3087	2,1	0,222	30k	2941	1,8	$9,76 \cdot 10^{-2}$
1000	3072	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,216	35k	2939	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-1}$

ν (Hz)	S_M (Skt)	$F_M \times G_M$ (Skt)	$\operatorname{tg} \delta$	ν (Hz)	S_M (Skt)	$R_M (k\Omega)$	$\operatorname{tg} \delta$
40k	2937	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$9,56 \cdot 10^{-2}$	600k	3142	690	$3,96 \cdot 10^{-2}$
50k	2933	$9,5 \cdot 10^{-8}$	9,15	700k	3139	610	3,67
60k	2932	8,1	8,63	800k	3141	540	3,54
70k	2928	6,2	8,25	1,1M	3126	480	2,76
80k	2928	4,8	8,11	1,4M	3126	360	3,06
100k	2921	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$6,59 \cdot 10^{-2}$	1,7M	3127	300	2,92
		$R_M (k\Omega)$		2M	3119	270	2,78
100k	3184	2580	$6,59 \cdot 10^{-2}$	2,5M	3125	220	2,60
130k	3184	2100	5,96	3M	3122	200	2,30
160k	3180	1800	5,85	4M	3125	145	2,30
220k	3159	1450	5,43	5,5M	3109	110	2,06
300k	3153	1170	4,33	6,5M	3119	90	1,90
400k	3155	940	4,48	8M	3123	75	1,83
500k	3147	800	$4,17 \cdot 10^{-2}$	10M	3119	61	$1,68 \cdot 10^{-2}$

Anhang VI.2 Bestimmung des diel. Verlustfaktors $\operatorname{tg} \delta$, des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ sowie der absoluten Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{abs}}$ für YR-Wg-Vermikulit (repr.) (Eichung: B 27016901)

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
Ote Quellungsstufe, $p/p_0 = 5,4 \cdot 10^{-3}$ und $p/p_0 = 1,7 \cdot 10^{-2}$					
30	$6,9 \cdot 10^{-4}$		$2,08 \cdot 10^{-1}$	$9,57 \cdot 10^{-1}$	$1,60 \cdot 10^{-11}$
100	$1,64 \cdot 10^{-4}$		$1,82 \cdot 10^{-1}$	7,34	$4,10 \cdot 10^{-11}$
300	$4,2 \cdot 10^{-5}$		$1,32 \cdot 10^{-1}$	4,70	$7,87 \cdot 10^{-11}$
1k	$1,1 \cdot 10^{-5}$		$1,23 \cdot 10^{-1}$	3,82	$2,12 \cdot 10^{-10}$
3k	$2,7 \cdot 10^{-6}$		$9,33 \cdot 10^{-2}$	2,82	$4,71 \cdot 10^{-10}$
10k	$5,8 \cdot 10^{-7}$		$7,09 \cdot 10^{-2}$	2,00	$1,11 \cdot 10^{-9}$
30k	$1,3 \cdot 10^{-7}$		$4,81 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-1}$	$2,17 \cdot 10^{-9}$
100k	$3,1 \cdot 10^{-8}$		$3,75 \cdot 10^{-2}$	$9,94 \cdot 10^{-2}$	$5,56 \cdot 10^{-9}$

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\text{tg } \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
100k		3500	$3,84 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$5,94 \cdot 10^{-9}$
300k		1600	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$6,37 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-8}$
1,1M		720	$1,14 \cdot 10^{-2}$	3,05	$1,88 \cdot 10^{-8}$
3M		260	$8,60 \cdot 10^{-3}$	2,29	$3,82 \cdot 10^{-8}$
10M		82	$7,48 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$

1te Quellungsstufe, $p/p_0 = 9,6 \cdot 10^{-2}$ und $p/p_0 = 2,6 \cdot 10^{-1}$

30	$2,7 \cdot 10^{-3}$		$3,76 \cdot 10^{-1}$	4,57	$7,65 \cdot 10^{-11}$
100	$5,2 \cdot 10^{-4}$		3,09	3,10	$1,72 \cdot 10^{-10}$
300	$1,45 \cdot 10^{-4}$		2,96	2,49	$4,16 \cdot 10^{-10}$
1k	$2,8 \cdot 10^{-5}$		2,38	1,64	$8,99 \cdot 10^{-10}$
3k	$8,0 \cdot 10^{-6}$		2,25	1,32	$2,20 \cdot 10^{-9}$
10k	$1,75 \cdot 10^{-6}$		1,97	1,01	$5,62 \cdot 10^{-9}$
30k	$4,45 \cdot 10^{-7}$		1,59	$7,10 \cdot 10^{-1}$	$1,19 \cdot 10^{-8}$
100k	$1,05 \cdot 10^{-7}$		1,52	6,06	$3,37 \cdot 10^{-8}$
100k		1140	$1,09 \cdot 10^{-1}$	4,53	$3,06 \cdot 10^{-8}$
300k		530	$9,76 \cdot 10^{-2}$	3,76	$6,27 \cdot 10^{-8}$
1,1M		210	7,28	2,55	$1,57 \cdot 10^{-7}$
3M		94	5,73	1,91	$3,21 \cdot 10^{-7}$
10M		31,5	$5,19 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$	$9,48 \cdot 10^{-7}$

2te Quellungsstufe, $p/p_0 = 1$

30	$5,5 \cdot 10^{-3}$		$5,76 \cdot 10^{-1}$	10,8	$1,80 \cdot 10^{-10}$
100	$1,1 \cdot 10^{-3}$		5,35	8,27	$4,61 \cdot 10^{-10}$
300	$2,5 \cdot 10^{-4}$		4,41	5,78	$9,67 \cdot 10^{-10}$
1k	$6,4 \cdot 10^{-5}$		3,83	4,14	$2,30 \cdot 10^{-9}$
3k	$1,45 \cdot 10^{-5}$		3,77	3,31	$5,55 \cdot 10^{-9}$
10k	$3,2 \cdot 10^{-6}$		3,38	2,47	$1,38 \cdot 10^{-8}$
30k	$7,6 \cdot 10^{-7}$		2,85	1,82	$3,05 \cdot 10^{-8}$
100k	$1,95 \cdot 10^{-7}$		2,68	1,44	$8,06 \cdot 10^{-8}$
100k		600	2,45	1,39	$7,75 \cdot 10^{-8}$
300k		245	1,97	$9,97 \cdot 10^{-1}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$
1,1M		100	$1,43 \cdot 10^{-1}$	$6,58 \cdot 10^{-1}$	$4,04 \cdot 10^{-7}$

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
3M		43	$1,37 \cdot 10^{-1}$	$5,99 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
10M		185	$9,97 \cdot 10^{-2}$	$4,16 \cdot 10^{-1}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$

Anhang VI.3 Bestimmung des diel. Verlustfaktors $\operatorname{tg} \delta$, des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ sowie der absoluten Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{abs}}$ für YR-Mg-Vermikulit (Eichung: B 26096801)

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
0te Quellungsstufe, $p/p_0 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ und $p/p_0 = 1,6 \cdot 10^{-3}$					
30	$6,5 \cdot 10^{-4}$		$1,06 \cdot 10^{-1}$	$4,11 \cdot 10^{-1}$	$6,87 \cdot 10^{-12}$
100	$1,5 \cdot 10^{-4}$		$8,66 \cdot 10^{-2}$	3,05	$1,70 \cdot 10^{-11}$
300	$4,3 \cdot 10^{-5}$		7,00	2,23	$3,73 \cdot 10^{-11}$
1k	$1 \cdot 10^{-5}$		5,66	1,64	$9,45 \cdot 10^{-11}$
3k	$2,8 \cdot 10^{-6}$		4,24	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$2,06 \cdot 10^{-10}$
10k	$6,7 \cdot 10^{-7}$		3,19	$9,09 \cdot 10^{-2}$	$5,06 \cdot 10^{-10}$
30k	$1,6 \cdot 10^{-7}$		2,38	6,75	$1,13 \cdot 10^{-9}$
100k	$4 \cdot 10^{-8}$		1,79	5,16	$2,78 \cdot 10^{-9}$
100k		3400	$1,43 \cdot 10^{-2}$	4,25	$2,36 \cdot 10^{-9}$
300k		1900	$9,94 \cdot 10^{-3}$	2,91	$4,85 \cdot 10^{-9}$
1,1M		800	6,05	1,76	$1,08 \cdot 10^{-8}$
3M		300	4,46	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-8}$
10M		90	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$9,09 \cdot 10^{-3}$	$5,09 \cdot 10^{-8}$

1te Quellungsstufe, $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-2}$					
30	$1,1 \cdot 10^{-3}$		$2,82 \cdot 10^{-1}$	2,01	$3,36 \cdot 10^{-11}$
100	$2,5 \cdot 10^{-4}$		2,45	1,54	$8,61 \cdot 10^{-11}$
300	$7,7 \cdot 10^{-5}$		2,08	1,18	$1,96 \cdot 10^{-10}$
1k	$2,1 \cdot 10^{-5}$		1,91	$9,11 \cdot 10^{-1}$	$6,16 \cdot 10^{-10}$
3k	$6 \cdot 10^{-6}$		1,64	$6,80 \cdot 10^{-1}$	$1,15 \cdot 10^{-9}$
10k	$1,4 \cdot 10^{-6}$		1,41	$5,31 \cdot 10^{-1}$	$2,95 \cdot 10^{-9}$
30k	$2,3 \cdot 10^{-7}$		$1,21 \cdot 10^{-1}$	$4,16 \cdot 10^{-1}$	$6,97 \cdot 10^{-9}$

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\text{tg } \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
100k	$6,3 \cdot 10^{-8}$		$9,75 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-1}$	$1,77 \cdot 10^{-8}$
100k		1820	$8,20 \cdot 10^{-2}$	$2,89 \cdot 10^{-1}$	$1,57 \cdot 10^{-8}$
300k		1130	5,59	$1,87 \cdot 10^{-1}$	$3,12 \cdot 10^{-8}$
1M		540	3,41	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$6,77 \cdot 10^{-8}$
3M		230	2,49	$8,10 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$
10M		74	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-2}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$

1te Quellungsstufe, $p/p_0 = 9,6 \cdot 10^{-2}$

30	$1,5 \cdot 10^{-3}$		$3,40 \cdot 10^{-1}$	2,53	$4,40 \cdot 10^{-11}$
100	$3,1 \cdot 10^{-4}$		2,79	1,77	$9,87 \cdot 10^{-11}$
300	$8,1 \cdot 10^{-5}$		2,58	1,42	$2,38 \cdot 10^{-10}$
1k	$2,05 \cdot 10^{-5}$		2,47	1,13	$6,28 \cdot 10^{-10}$
3k	$5,8 \cdot 10^{-6}$		2,21	$9,16 \cdot 10^{-1}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$
10k	$1,3 \cdot 10^{-6}$		1,63	$6,01 \cdot 10^{-1}$	$3,35 \cdot 10^{-9}$
30k	$2,9 \cdot 10^{-7}$		1,18	$3,97 \cdot 10^{-1}$	$6,64 \cdot 10^{-9}$
100k	$6,3 \cdot 10^{-8}$		$1,24 \cdot 10^{-1}$	$3,90 \cdot 10^{-1}$	$2,17 \cdot 10^{-8}$

2te Quellungsstufe, $p/p_0 = 2,6 \cdot 10^{-1}$

30	$1,9 \cdot 10^{-3}$		$2,82 \cdot 10^{-1}$	3,62	$6,05 \cdot 10^{-11}$
100	$4,3 \cdot 10^{-4}$		$2,74 \cdot 10^{-1}$	2,76	$1,54 \cdot 10^{-10}$
300	$1,1 \cdot 10^{-4}$		$2,53 \cdot 10^{-1}$	2,13	$3,56 \cdot 10^{-10}$
1k	$2,6 \cdot 10^{-5}$		$2,16 \cdot 10^{-1}$	1,49	$3,56 \cdot 10^{-10}$

2te Quellungsstufe, $p/p_0 = 1$

30	$2,1 \cdot 10^{-3}$		$3,35 \cdot 10^{-1}$	4,39	$7,33 \cdot 10^{-11}$
100	$4,4 \cdot 10^{-4}$		3,12	3,31	$1,84 \cdot 10^{-10}$
300	$1,2 \cdot 10^{-5}$		2,92	2,64	$4,42 \cdot 10^{-10}$
1k	$2,8 \cdot 10^{-5}$		2,74	1,98	$1,10 \cdot 10^{-9}$
3k	$7,8 \cdot 10^{-6}$		2,52	1,57	$2,62 \cdot 10^{-9}$
10k	$1,8 \cdot 10^{-6}$		2,22	1,18	$6,54 \cdot 10^{-9}$
30k	$4,2 \cdot 10^{-7}$		2,04	$9,45 \cdot 10^{-1}$	$1,58 \cdot 10^{-8}$
100k	$1 \cdot 10^{-7}$		1,70	$7,01 \cdot 10^{-1}$	$3,91 \cdot 10^{-8}$
100k		1400	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$5,98 \cdot 10^{-1}$	$3,33 \cdot 10^{-8}$
300k		700	$9,70 \cdot 10^{-2}$	$4,09 \cdot 10^{-1}$	$6,83 \cdot 10^{-8}$

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
1,1M		300	$6,20 \cdot 10^{-2}$	$2,49 \cdot 10^{-1}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$
3M		135	$4,59 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-1}$	$3,06 \cdot 10^{-7}$
10M		48	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$6,85 \cdot 10^{-7}$

Anhang VI.4 Bestimmung des diel. Verlustfaktors $\operatorname{tg} \delta$, des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ sowie der absoluten Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{abs}}$ für YR-Ca-Vermikulit (Eichung: B 30126801)

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
---------------	---------------------------	------------------------	----------------------------	--------------	---

0te Quellungsstufe, $p/p_0 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ und $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-2}$

30	$5,1 \cdot 10^{-4}$		$1,3 \cdot 10^{-1}$	$5,85 \cdot 10^{-1}$	$9,77 \cdot 10^{-12}$
100	$1,2 \cdot 10^{-4}$		$8,85 \cdot 10^{-2}$	3,45	$1,92 \cdot 10^{-11}$
300	$3,6 \cdot 10^{-5}$		8,07	2,93	$4,89 \cdot 10^{-11}$
1k	$8,7 \cdot 10^{-6}$		7,25	2,46	$1,37 \cdot 10^{-10}$
3k	$2,25 \cdot 10^{-6}$		6,07	1,98	$3,30 \cdot 10^{-10}$
10k	$4,6 \cdot 10^{-7}$		4,62	1,43	$7,96 \cdot 10^{-10}$
30k	$1,05 \cdot 10^{-7}$		3,51	$1,06 \cdot 10^{-1}$	$1,77 \cdot 10^{-9}$
100k	$2,3 \cdot 10^{-8}$		2,64	$7,94 \cdot 10^{-2}$	$4,42 \cdot 10^{-9}$
100k		5000	2,39	7,58	$4,22 \cdot 10^{-9}$
300k		2250	1,91	6,05	$1,01 \cdot 10^{-8}$
1,1M		810	1,37	4,29	$2,36 \cdot 10^{-8}$
3M		300	$1,09 \cdot 10^{-2}$	3,44	$5,75 \cdot 10^{-8}$
10M		77	$9,12 \cdot 10^{-3}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$

1te Quellungsstufe, $p/p_0 = 2,6 \cdot 10^{-1}$ und $p/p_0 = 9,6 \cdot 10^{-2}$

30	$1,3 \cdot 10^{-3}$		$2,64 \cdot 10^{-1}$	2,01	$3,35 \cdot 10^{-11}$
100	$3,3 \cdot 10^{-4}$		2,26	1,61	$8,96 \cdot 10^{-11}$
300	$8,0 \cdot 10^{-5}$		2,06	1,33	$2,22 \cdot 10^{-10}$
1k	$1,9 \cdot 10^{-5}$		1,78	$9,95 \cdot 10^{-1}$	$5,54 \cdot 10^{-10}$
3k	$5,1 \cdot 10^{-6}$		1,59	$7,61 \cdot 10^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{-9}$
10k	$1,1 \cdot 10^{-6}$		$1,38 \cdot 10^{-1}$	$5,67 \cdot 10^{-1}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
30k	$3,2 \cdot 10^{-7}$		$1,23 \cdot 10^{-1}$	$4,48 \cdot 10^{-1}$	$7,48 \cdot 10^{-9}$
100k	$7,0 \cdot 10^{-8}$		$1,05 \cdot 10^{-1}$	3,63	$2,02 \cdot 10^{-8}$
100k		2170	$1,05 \cdot 10^{-1}$	3,82	$2,13 \cdot 10^{-8}$
300k		1050	$7,90 \cdot 10^{-2}$	2,84	$4,74 \cdot 10^{-8}$
1,1M		540	$5,27 \cdot 10^{-2}$	1,86	$1,14 \cdot 10^{-7}$
3M		290	$5,01 \cdot 10^{-2}$	1,77	$2,95 \cdot 10^{-7}$
10M		68	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$7,45 \cdot 10^{-7}$

2te Quellungsstufe, $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-1}$

30	$3,3 \cdot 10^{-3}$		$3,84 \cdot 10^{-1}$	5,95	$9,93 \cdot 10^{-11}$
100	$6,0 \cdot 10^{-4}$		3,86	4,63	$2,58 \cdot 10^{-10}$
300	$1,6 \cdot 10^{-4}$		3,63	3,81	$6,37 \cdot 10^{-10}$
1k	$4,0 \cdot 10^{-5}$		2,98	2,89	$1,61 \cdot 10^{-9}$
3k	$1,05 \cdot 10^{-5}$		2,44	2,23	$3,73 \cdot 10^{-9}$
10k	$1,9 \cdot 10^{-6}$		1,94	1,65	$9,21 \cdot 10^{-9}$
30k	$5,5 \cdot 10^{-7}$		1,70	1,32	$2,21 \cdot 10^{-8}$
100k	$1,6 \cdot 10^{-7}$		1,56	1,08	$5,98 \cdot 10^{-8}$
100k		710	1,51	1,08	$6,04 \cdot 10^{-8}$
300k		350	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$8,20 \cdot 10^{-1}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$
1,1M		140	$9,74 \cdot 10^{-2}$	$5,44 \cdot 10^{-1}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$
3M		52	$9,25 \cdot 10^{-2}$	$4,85 \cdot 10^{-1}$	$8,11 \cdot 10^{-7}$
10M		18	$7,67 \cdot 10^{-2}$	$3,88 \cdot 10^{-1}$	$2,16 \cdot 10^{-6}$

Anhang VI.5 Bestimmung des diel. Verlustfaktors $\operatorname{tg} \delta$, des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ sowie der absoluten Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{abs}}$ für YR-Sr-Vermikulit (Eichung: B 7116801 und B 2126802)

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
---------------	---------------------------	------------------------	----------------------------	--------------	---

0te Quellungsstufe, $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-2}$

30	$8,60 \cdot 10^{-4}$		$1,81 \cdot 10^{-1}$	1,04	$1,74 \cdot 10^{-11}$
----	----------------------	--	----------------------	------	-----------------------

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\tan \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
100	$2,40 \cdot 10^{-4}$		$1,93 \cdot 10^{-1}$	$9,84 \cdot 10^{-1}$	$5,48 \cdot 10^{-11}$
300	$6,40 \cdot 10^{-5}$		1,90	8,26	$1,38 \cdot 10^{-10}$
1k	$1,50 \cdot 10^{-5}$		1,73	6,40	$3,56 \cdot 10^{-10}$
3k	$3,45 \cdot 10^{-7}$		$1,30 \cdot 10^{-1}$	4,38	$7,32 \cdot 10^{-10}$
10k	$6,50 \cdot 10^{-7}$		$8,20 \cdot 10^{-2}$	2,58	$1,44 \cdot 10^{-9}$
30k	$1,50 \cdot 10^{-7}$		4,83	$1,46 \cdot 10^{-1}$	$2,44 \cdot 10^{-9}$
100k	$2,80 \cdot 10^{-8}$		3,14	$9,33 \cdot 10^{-2}$	$5,20 \cdot 10^{-9}$
100k		3800	3,32	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$5,57 \cdot 10^{-9}$
300k		1670	2,42	$7,30 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-8}$
1,1M		730	1,75	5,25	$3,22 \cdot 10^{-8}$
3M		250	1,57	4,65	$7,78 \cdot 10^{-8}$
10M		67	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-7}$

0te Quellungsstufe, $p/p_0 = 9,6 \cdot 10^{-2}$

30	$8,90 \cdot 10^{-4}$		$1,73 \cdot 10^{-1}$	1,13	$1,89 \cdot 10^{-11}$
100	$2,40 \cdot 10^{-4}$		1,70	$9,84 \cdot 10^{-1}$	$5,48 \cdot 10^{-11}$
300	$7,0 \cdot 10^{-5}$		1,88	$9,51 \cdot 10^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-10}$
1k	$1,70 \cdot 10^{-5}$		$1,83 \cdot 10^{-1}$	$7,25 \cdot 10^{-1}$	$4,03 \cdot 10^{-10}$

1te Quellungsstufe, $p/p_0 = 2,6 \cdot 10^{-1}$

30	$2,55 \cdot 10^{-3}$		$3,03 \cdot 10^{-1}$	6,03	$1,01 \cdot 10^{-10}$
100	$6,50 \cdot 10^{-4}$		3,00	4,74	$2,64 \cdot 10^{-10}$
300	$1,80 \cdot 10^{-4}$		2,93	3,72	$6,23 \cdot 10^{-10}$
1k	$4,20 \cdot 10^{-5}$		2,96	2,80	$1,56 \cdot 10^{-9}$
3k	$1,10 \cdot 10^{-5}$		2,88	2,20	$3,68 \cdot 10^{-9}$
10k	$2,40 \cdot 10^{-6}$		2,68	1,66	$9,27 \cdot 10^{-9}$
30k	$6,10 \cdot 10^{-7}$		2,59	1,33	$2,22 \cdot 10^{-8}$
100k	$1,30 \cdot 10^{-7}$		2,12	$9,01 \cdot 10^{-1}$	$5,02 \cdot 10^{-8}$
100k		800	2,02	9,80	$5,46 \cdot 10^{-8}$
300k		410	$1,45 \cdot 10^{-1}$	6,28	$1,05 \cdot 10^{-7}$
1,1M		190	$9,95 \cdot 10^{-2}$	3,88	$2,38 \cdot 10^{-7}$
3M		84	$7,39 \cdot 10^{-2}$	2,82	$4,72 \cdot 10^{-7}$
10M		31,5	$5,20 \cdot 10^{-2}$	1,88	$1,05 \cdot 10^{-6}$

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
2te Quellungsstufe, $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-1}$					
300	$3,30 \cdot 10^{-4}$		$3,70 \cdot 10^{-1}$	9,21	$1,54 \cdot 10^{-9}$
1k	$7,20 \cdot 10^{-5}$		3,62	6,90	$3,84 \cdot 10^{-9}$
3k	$1,80 \cdot 10^{-5}$		3,44	5,06	$8,45 \cdot 10^{-9}$
10k	$3,60 \cdot 10^{-6}$		3,20	3,78	$2,10 \cdot 10^{-8}$
30k	$8,0 \cdot 10^{-7}$		2,95	2,86	$4,75 \cdot 10^{-8}$
100k	$1,75 \cdot 10^{-7}$		2,49	2,08	$1,16 \cdot 10^{-7}$
100k		650	2,78	2,14	$1,19 \cdot 10^{-7}$
300k		260	2,23	1,51	$2,52 \cdot 10^{-7}$
1,1M		82	1,75	$9,78 \cdot 10^{-1}$	$6,00 \cdot 10^{-7}$
3M		40,5	1,50	$7,84 \cdot 10^{-1}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$
10M		18	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$5,27 \cdot 10^{-1}$	$2,93 \cdot 10^{-6}$

Anhang VI.6 Bestimmung des diel. Verlustfaktors $\operatorname{tg} \delta$, des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ sowie der absoluten Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{abs}}$ für IR-Ba-Vermikulit (Eichung: B 2126802)

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
1te Quellungsstufe, $p/p_0 = 2,6 \cdot 10^{-1}$					
30	$8,3 \cdot 10^{-4}$		$2,43 \cdot 10^{-1}$	1,35	$2,26 \cdot 10^{-11}$
100	$1,8 \cdot 10^{-4}$		1,99	$9,87 \cdot 10^{-1}$	$5,50 \cdot 10^{-11}$
300	$4,4 \cdot 10^{-5}$		1,72	7,12	$1,19 \cdot 10^{-10}$
1k	$1,0 \cdot 10^{-5}$		1,44	5,28	$2,94 \cdot 10^{-10}$
3k	$2,4 \cdot 10^{-6}$		$1,09 \cdot 10^{-1}$	3,82	$6,38 \cdot 10^{-10}$
10k	$5,3 \cdot 10^{-7}$		$8,07 \cdot 10^{-2}$	2,64	$1,47 \cdot 10^{-9}$
30k	$1,3 \cdot 10^{-7}$		5,82	1,82	$3,04 \cdot 10^{-9}$
100k	$2,8 \cdot 10^{-8}$		3,69	1,18	$6,60 \cdot 10^{-9}$
100k		3900	3,69	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$6,60 \cdot 10^{-9}$
300k		1670	2,18	$7,42 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$
1,1M		625	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$4,26 \cdot 10^{-2}$	$2,61 \cdot 10^{-8}$

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
3M		250	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$3,62 \cdot 10^{-2}$	$6,05 \cdot 10^{-8}$
10M		79	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$2,82 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-7}$
2te Quellungsstufe, $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-1}$					
30	$1,45 \cdot 10^{-3}$		$3,56 \cdot 10^{-1}$	3,85	$6,43 \cdot 10^{-11}$
100	$2,8 \cdot 10^{-4}$		3,11	2,68	$1,49 \cdot 10^{-10}$
300	$7,2 \cdot 10^{-5}$		2,58	1,82	$3,04 \cdot 10^{-10}$
1k	$1,6 \cdot 10^{-5}$		2,16	1,26	$7,01 \cdot 10^{-10}$
3k	$3,9 \cdot 10^{-6}$		1,74	9,03	$1,51 \cdot 10^{-9}$
10k	$7,9 \cdot 10^{-7}$		$1,32 \cdot 10^{-1}$	6,09	$3,39 \cdot 10^{-9}$
30k	$1,8 \cdot 10^{-7}$		$9,76 \cdot 10^{-2}$	4,17	$6,98 \cdot 10^{-9}$
100k	$3,3 \cdot 10^{-8}$		6,59	2,82	$1,57 \cdot 10^{-8}$
100k		2580	6,59	2,82	$1,57 \cdot 10^{-8}$
300k		1170	4,33	1,94	$3,24 \cdot 10^{-8}$
1,1M		480	2,76	1,22	$7,47 \cdot 10^{-8}$
3M		200	2,30	1,01	$1,69 \cdot 10^{-7}$
10M		61	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$7,33 \cdot 10^{-1}$	$4,08 \cdot 10^{-7}$

Anhang VI.7 Bestimmung des diel. Verlustfaktors $\operatorname{tg} \delta$, des diel. Absorptionskoeffizienten $\epsilon''(\omega)$ sowie der absoluten Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{abs}}$ für Sr-Batavit (Zichung: B 22036901)

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
0te Quellungsstufe, $p/p_0 = 2,6 \cdot 10^{-1}$ und $p/p_0 = 9,6 \cdot 10^{-2}$ und $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-2}$					
30	$5,8 \cdot 10^{-4}$		$9,95 \cdot 10^{-2}$	$4,63 \cdot 10^{-1}$	$7,73 \cdot 10^{-12}$
100	$1,1 \cdot 10^{-4}$		7,83	3,27	$1,82 \cdot 10^{-11}$
300	$3,1 \cdot 10^{-5}$		6,92	2,67	$4,46 \cdot 10^{-11}$
1k	$7,2 \cdot 10^{-6}$		6,07	2,17	$1,21 \cdot 10^{-10}$
3k	$1,85 \cdot 10^{-6}$		4,67	1,59	$2,66 \cdot 10^{-10}$
10k	$4,1 \cdot 10^{-7}$		$3,22 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-1}$	$6,03 \cdot 10^{-10}$

ν (Hz)	$F_M \times G_M$ (Skt)	R_M (k Ω)	$\text{tg } \delta$	ϵ''	$\sigma(\omega)_{\text{abs}}$ (S/cm)
30k	$1,0 \cdot 10^{-7}$		$2,56 \cdot 10^{-2}$	$8,08 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-9}$
100k	$2,1 \cdot 10^{-8}$		1,41	4,35	$2,42 \cdot 10^{-9}$
100k		4350	2,36	7,66	$4,27 \cdot 10^{-9}$
300k		1900	1,30	4,22	$7,04 \cdot 10^{-9}$
1M		770	$1,07 \cdot 10^{-2}$	3,43	$1,91 \cdot 10^{-8}$
3M		285	$7,47 \cdot 10^{-3}$	2,38	$3,98 \cdot 10^{-8}$
10M		87	$5,95 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$

1te Quellungsstufe, $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-1}$

30	$1,45 \cdot 10^{-3}$		$1,41 \cdot 10^{-1}$	2,76	$4,62 \cdot 10^{-11}$
100	$3,3 \cdot 10^{-3}$		1,49	2,21	$1,23 \cdot 10^{-10}$
300	$8,5 \cdot 10^{-5}$		1,77	1,65	$2,76 \cdot 10^{-10}$
1k	$1,9 \cdot 10^{-5}$		1,80	1,22	$6,78 \cdot 10^{-10}$
3k	$5,1 \cdot 10^{-6}$		1,70	$9,22 \cdot 10^{-11}$	$1,54 \cdot 10^{-9}$
10k	$1,05 \cdot 10^{-6}$		1,38	6,54	$3,64 \cdot 10^{-9}$
30k	$2,6 \cdot 10^{-7}$		$1,14 \cdot 10^{-1}$	4,96	$8,28 \cdot 10^{-9}$
100k	$6,5 \cdot 10^{-8}$		$9,92 \cdot 10^{-2}$	3,97	$2,21 \cdot 10^{-8}$
100k		1830	8,71	3,52	$1,96 \cdot 10^{-8}$
300k		750	7,60	2,94	$4,92 \cdot 10^{-8}$
1M		310	5,94	2,12	$1,18 \cdot 10^{-7}$
3M		130	4,56	1,59	$2,56 \cdot 10^{-7}$
10M		44,5	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$	$6,68 \cdot 10^{-7}$

2te Quellungsstufe, $p/p_0 = 6,8 \cdot 10^{-1}$

300	$1,5 \cdot 10^{-4}$		$1,48 \cdot 10^{-1}$	4,46	$7,45 \cdot 10^{-10}$
1k	$3,6 \cdot 10^{-5}$		1,49	3,23	$1,80 \cdot 10^{-9}$
3k	$8,0 \cdot 10^{-6}$		1,56	2,34	$3,90 \cdot 10^{-9}$
10k	$2,05 \cdot 10^{-6}$		1,93	1,81	$1,01 \cdot 10^{-8}$
30k	$4,5 \cdot 10^{-7}$		1,67	1,33	$2,22 \cdot 10^{-8}$
100k	$1,15 \cdot 10^{-7}$		1,74	1,03	$5,73 \cdot 10^{-8}$
300k		400	$1,39 \cdot 10^{-1}$	$7,85 \cdot 10^{-1}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$
1M		175	$9,77 \cdot 10^{-2}$	5,42	$3,02 \cdot 10^{-7}$
3M		60	$8,20 \cdot 10^{-2}$	4,45	$7,43 \cdot 10^{-7}$
10M		40,5	$5,60 \cdot 10^{-2}$	$3,04 \cdot 10^{-1}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$

Anhang VI.8 Wertetabelle für $\varrho_s(\omega)_{\text{rel}}$ (S/cm) für alle gemessenen mit zweiwertigen Kationen belegten Kristalle

Stufe ν (Hz)	ω_{Hg} -Vermikulit (repr.)			ω_{Mg} -Vermikulit			Ca-Vermikulit		
	Ote	1te	2te	Ote	1te	2te	Ote	1te	2te
30	$2,02 \cdot 10^{-11}$	$8,45 \cdot 10^{-11}$	$1,62 \cdot 10^{-10}$	$8,70 \cdot 10^{-12}$	$3,73 \cdot 10^{-11}$	$6,60 \cdot 10^{-11}$	$1,24 \cdot 10^{-11}$	$3,81 \cdot 10^{-11}$	$8,95 \cdot 10^{-11}$
100	$5,18 \cdot 10^{-11}$	$1,91 \cdot 10^{-10}$	$4,15 \cdot 10^{-10}$	$2,15 \cdot 10^{-11}$	$9,54 \cdot 10^{-11}$	$1,66 \cdot 10^{-10}$	$2,43 \cdot 10^{-11}$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	$2,32 \cdot 10^{-10}$
300	$9,95 \cdot 10^{-11}$	$4,60 \cdot 10^{-10}$	$8,70 \cdot 10^{-10}$	$4,72 \cdot 10^{-11}$	$2,18 \cdot 10^{-10}$	$3,98 \cdot 10^{-10}$	$6,21 \cdot 10^{-11}$	$2,52 \cdot 10^{-10}$	$5,73 \cdot 10^{-10}$
1K	$2,69 \cdot 10^{-10}$	$9,93 \cdot 10^{-10}$	$2,07 \cdot 10^{-9}$	$1,16 \cdot 10^{-10}$	$5,60 \cdot 10^{-10}$	$9,94 \cdot 10^{-10}$	$1,74 \cdot 10^{-10}$	$6,30 \cdot 10^{-10}$	$1,45 \cdot 10^{-9}$
3K	$5,97 \cdot 10^{-10}$	$2,44 \cdot 10^{-9}$	$4,98 \cdot 10^{-9}$	$2,61 \cdot 10^{-10}$	$1,28 \cdot 10^{-9}$	$2,36 \cdot 10^{-9}$	$4,18 \cdot 10^{-10}$	$1,45 \cdot 10^{-9}$	$3,36 \cdot 10^{-9}$
10K	$1,41 \cdot 10^{-9}$	$6,22 \cdot 10^{-9}$	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$6,42 \cdot 10^{-10}$	$3,27 \cdot 10^{-9}$	$5,89 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{-9}$	$3,60 \cdot 10^{-9}$	$8,30 \cdot 10^{-9}$
30K	$2,74 \cdot 10^{-9}$	$1,31 \cdot 10^{-8}$	$2,74 \cdot 10^{-8}$	$1,43 \cdot 10^{-9}$	$7,72 \cdot 10^{-9}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$2,24 \cdot 10^{-9}$	$8,51 \cdot 10^{-9}$	$1,99 \cdot 10^{-8}$
100K	$7,03 \cdot 10^{-9}$	$3,73 \cdot 10^{-8}$	$7,25 \cdot 10^{-8}$	$3,53 \cdot 10^{-9}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$	$3,52 \cdot 10^{-8}$	$5,60 \cdot 10^{-9}$	$2,30 \cdot 10^{-8}$	$5,38 \cdot 10^{-8}$
100K	$7,51 \cdot 10^{-9}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$6,97 \cdot 10^{-8}$	$3,00 \cdot 10^{-9}$	$1,73 \cdot 10^{-8}$	$3,00 \cdot 10^{-8}$	$5,36 \cdot 10^{-9}$	$2,42 \cdot 10^{-8}$	$5,44 \cdot 10^{-8}$
300K	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$6,93 \cdot 10^{-8}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$	$6,15 \cdot 10^{-9}$	$3,46 \cdot 10^{-8}$	$6,15 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-8}$	$5,39 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$
1,1M	$2,37 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$3,63 \cdot 10^{-7}$	$1,37 \cdot 10^{-8}$	$7,50 \cdot 10^{-8}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$1,30 \cdot 10^{-7}$	$3,00 \cdot 10^{-7}$
3M	$4,83 \cdot 10^{-8}$	$3,55 \cdot 10^{-7}$	$9,01 \cdot 10^{-7}$	$2,76 \cdot 10^{-8}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$	$2,76 \cdot 10^{-7}$	$7,30 \cdot 10^{-8}$	$3,36 \cdot 10^{-7}$	$7,31 \cdot 10^{-7}$
10M	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$6,43 \cdot 10^{-8}$	$3,34 \cdot 10^{-7}$	$6,17 \cdot 10^{-7}$	$2,05 \cdot 10^{-7}$	$8,48 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$

Stufe $\nu(\text{Hz})$	Sr-Vermikulit			Ba-Vermikulit			Sr-Batavit					
	Ote	Ote	1te	2te	Ote	1te	2te	Ote	1te	2te		
30	$1,81 \cdot 10^{-11}$	$1,97 \cdot 10^{-11}$	$2,15 \cdot 10^{-11}$					$1,79 \cdot 10^{-11}$	$4,08 \cdot 10^{-11}$	$7,96 \cdot 10^{-12}$	$4,17 \cdot 10^{-11}$	$9,02 \cdot 10^{-11}$
100	$5,70 \cdot 10^{-11}$	$5,70 \cdot 10^{-11}$	$2,38 \cdot 10^{-10}$					$4,35 \cdot 10^{-11}$	$9,47 \cdot 10^{-11}$	$1,87 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	$2,38 \cdot 10^{-10}$
300	$1,44 \cdot 10^{-10}$	$1,65 \cdot 10^{-10}$	$5,61 \cdot 10^{-10}$	$1,12 \cdot 10^{-9}$				$9,41 \cdot 10^{-11}$	$1,93 \cdot 10^{-10}$	$4,60 \cdot 10^{-10}$	$2,49 \cdot 10^{-10}$	$5,42 \cdot 10^{-10}$
1K	$3,70 \cdot 10^{-10}$	$4,20 \cdot 10^{-10}$	$1,41 \cdot 10^{-9}$	$2,79 \cdot 10^{-9}$				$2,32 \cdot 10^{-10}$	$4,45 \cdot 10^{-10}$	$1,25 \cdot 10^{-10}$	$6,11 \cdot 10^{-10}$	$1,34 \cdot 10^{-9}$
3K	$7,61 \cdot 10^{-10}$	$9,50 \cdot 10^{-10}$	$3,32 \cdot 10^{-9}$	$6,14 \cdot 10^{-9}$				$5,04 \cdot 10^{-10}$	$9,60 \cdot 10^{-10}$	$2,74 \cdot 10^{-10}$	$1,39 \cdot 10^{-9}$	$2,83 \cdot 10^{-9}$
10K	$1,50 \cdot 10^{-9}$	$2,25 \cdot 10^{-9}$	$8,35 \cdot 10^{-9}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$				$1,16 \cdot 10^{-9}$	$2,15 \cdot 10^{-9}$	$6,22 \cdot 10^{-10}$	$3,28 \cdot 10^{-9}$	$7,35 \cdot 10^{-9}$
30K	$2,53 \cdot 10^{-9}$	$3,20 \cdot 10^{-9}$	$2,00 \cdot 10^{-8}$	$3,48 \cdot 10^{-8}$				$2,40 \cdot 10^{-9}$	$4,43 \cdot 10^{-9}$	$1,39 \cdot 10^{-9}$	$7,46 \cdot 10^{-9}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$
100K	$5,41 \cdot 10^{-9}$	$8,67 \cdot 10^{-9}$	$4,52 \cdot 10^{-8}$	$8,47 \cdot 10^{-8}$				$5,21 \cdot 10^{-9}$	$9,95 \cdot 10^{-9}$	$2,50 \cdot 10^{-9}$	$1,99 \cdot 10^{-8}$	$4,17 \cdot 10^{-8}$
100K	$5,79 \cdot 10^{-9}$	$8,93 \cdot 10^{-9}$	$4,92 \cdot 10^{-8}$	$8,63 \cdot 10^{-8}$				$5,21 \cdot 10^{-9}$	$9,95 \cdot 10^{-9}$	$4,40 \cdot 10^{-9}$	$1,77 \cdot 10^{-8}$	$3,95 \cdot 10^{-8}$
300K	$1,27 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$	$9,52 \cdot 10^{-8}$	$1,83 \cdot 10^{-7}$				$9,84 \cdot 10^{-9}$	$2,05 \cdot 10^{-8}$	$7,25 \cdot 10^{-9}$	$4,43 \cdot 10^{-8}$	$9,55 \cdot 10^{-8}$
1M	$3,35 \cdot 10^{-8}$	$4,60 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$4,36 \cdot 10^{-7}$				$2,06 \cdot 10^{-8}$	$4,74 \cdot 10^{-8}$	$1,97 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \cdot 10^{-7}$	$2,20 \cdot 10^{-7}$
3M	$8,09 \cdot 10^{-8}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$	$4,25 \cdot 10^{-7}$	$9,52 \cdot 10^{-7}$				$4,78 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$4,41 \cdot 10^{-8}$	$2,31 \cdot 10^{-7}$	$5,40 \cdot 10^{-7}$
10M	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$3,10 \cdot 10^{-7}$	$9,52 \cdot 10^{-7}$	$2,13 \cdot 10^{-6}$				$1,24 \cdot 10^{-7}$	$2,59 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$6,02 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$

Anhang VII.1 Temperaturabhängigkeit der relativen Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{\text{rel}}$ für die 0te Quellungsstufe bei $p/p_0 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ und für die 1te Quellungsstufe bei $p/p_0 = 9,6 \cdot 10^{-2}$ in Abhängigkeit von der Frequenz ν für Mg-Vermikulit (Eichung: B 7116901)

ν (Hz)	95°C	85°C	75°C	65°C	55°C	45°C	35°C	25°C
100	$\text{FxG } 2,45 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	$\Delta(\text{FxG}) 1,15 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
	$\sigma_0 4,77 \cdot 10^{-4}$							$2,91 \cdot 10^{-4}$
	$\text{FxG } 6,85 \cdot 10^{-5}$							$5,7 \cdot 10^{-5}$
300	$\Delta(\text{FxG}) 3,7 \cdot 10^{-5}$							$2,55 \cdot 10^{-5}$
	$\sigma_0 1,38 \cdot 10^{-4}$							$9,53 \cdot 10^{-4}$
	$\text{FxG } 1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$
1 K	$\Delta(\text{FxG}) 1,085 \cdot 10^{-5}$	$1,035 \cdot 10^{-5}$	$9,35 \cdot 10^{-6}$	$8,35 \cdot 10^{-6}$	$7,35 \cdot 10^{-6}$	$5,85 \cdot 10^{-6}$	$5,85 \cdot 10^{-6}$	$5,35 \cdot 10^{-6}$
	$\sigma_0 4,5 \cdot 10^{-10}$							$2,28 \cdot 10^{-10}$
	$\text{FxG } 5,3 \cdot 10^{-6}$							$2,8 \cdot 10^{-6}$
3 K	$\Delta(\text{FxG}) 3,85 \cdot 10^{-6}$							$1,35 \cdot 10^{-6}$
	$\sigma_0 1,44 \cdot 10^{-9}$							$5,04 \cdot 10^{-10}$
	$\text{FxG } 1,35 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$7,05 \cdot 10^{-7}$
10 K	$\Delta(\text{FxG}) 1,065 \cdot 10^{-7}$	$1,015 \cdot 10^{-6}$	$9,15 \cdot 10^{-7}$	$8,65 \cdot 10^{-7}$	$7,65 \cdot 10^{-7}$	$6,65 \cdot 10^{-7}$	$5,55 \cdot 10^{-7}$	$4,20 \cdot 10^{-7}$
	$\sigma_0 4,42 \cdot 10^{-9}$							$1,75 \cdot 10^{-9}$
	$\text{FxG } 3,8 \cdot 10^{-7}$							$1,45 \cdot 10^{-7}$
30 K	$\Delta(\text{FxG}) 2,94 \cdot 10^{-7}$							$5,9 \cdot 10^{-8}$
	$\sigma_0 1,1 \cdot 10^{-8}$							$2,20 \cdot 10^{-9}$
	$\text{FxG } 9,3 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$4,05 \cdot 10^{-8}$	$3,45 \cdot 10^{-8}$	$2,95 \cdot 10^{-8}$
100 K	$\Delta(\text{FxG}) 7,9 \cdot 10^{-8}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$2,65 \cdot 10^{-8}$	$2,05 \cdot 10^{-8}$	$1,55 \cdot 10^{-8}$
	$\sigma_0 3,28 \cdot 10^{-8}$							$9,35 \cdot 10^{-9}$

Anhang VII.2 Temperaturabhängigkeit der relativen Leitfähigkeit $\sigma_s(\omega)_{rel}$ für die 0te Quellungsstufe bei $p/p_0 = 2,6 \cdot 10^{-1}$ und für die 1te Quellungsstufe bei $p/p_0 = 4,4 \cdot 10^{-1}$ in Abhängigkeit von der Frequenz ν für Sr-Vermikulit (Eichung: B 2096901)

$\nu(\text{Hz})$	95°C	85°C	75°C	65°C	55°C	45°C	35°C	25°C
100	F_{TG}	$2,15 \cdot 10^{-4}$						$1,95 \cdot 10^{-4}$
	$\Delta(F_{TG})$	$1,24 \cdot 10^{-4}$						$1,04 \cdot 10^{-4}$
	σ_o	$5,14 \cdot 10^{-11}$						$4,32 \cdot 10^{-11}$
300	F_{TG}	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$5,65 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$4,85 \cdot 10^{-5}$
	$\Delta(F_{TG})$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$
	σ_o	$1,16 \cdot 10^{-10}$						$8,03 \cdot 10^{-11}$
1K	F_{TG}	$1,65 \cdot 10^{-5}$						$1,2 \cdot 10^{-5}$
	$\Delta(F_{TG})$	$9,4 \cdot 10^{-6}$						$4,9 \cdot 10^{-6}$
	σ_o	$3,9 \cdot 10^{-10}$						$2,03 \cdot 10^{-10}$
3K	F_{TG}	$5,25 \cdot 10^{-6}$	$5,05 \cdot 10^{-6}$	$4,95 \cdot 10^{-6}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^{-6}$
	$\Delta(F_{TG})$	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$
	σ_o	$1,06 \cdot 10^{-9}$						$5,04 \cdot 10^{-10}$
10K	F_{TG}	$1,4 \cdot 10^{-6}$						$1,0 \cdot 10^{-6}$
	$\Delta(F_{TG})$	$6,3 \cdot 10^{-7}$						$2,3 \cdot 10^{-7}$
	σ_o	$2,61 \cdot 10^{-9}$						$9,54 \cdot 10^{-10}$
30K	F_{TG}	$4,35 \cdot 10^{-7}$	$3,85 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
	$\Delta(F_{TG})$	$1,65 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
	σ_o	$6,16 \cdot 10^{-9}$						$1,87 \cdot 10^{-9}$
100K	F_{TG}	$1,4 \cdot 10^{-7}$						$1,0 \cdot 10^{-7}$
	$\Delta(F_{TG})$	$5 \cdot 10^{-8}$						$1,0 \cdot 10^{-8}$
	σ_o	$2,07 \cdot 10^{-8}$						$4,15 \cdot 10^{-9}$

Anh. VII.1 Forts.
Mg-Vermikulit

Anh. VII.2 Forts.
Sr-Vermikulit

v(Hz)		45°C	25°C	40°C	25°C
	FxG	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
100	$\Delta(FxG)$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,29 \cdot 10^{-4}$	$4,99 \cdot 10^{-4}$
	σ_1	$2,30 \cdot 10^{-10}$	$1,83 \cdot 10^{-10}$	$2,20 \cdot 10^{-10}$	$2,02 \cdot 10^{-10}$
	FxG	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$
300	$\Delta(FxG)$	$1,085 \cdot 10^{-4}$	$2,985 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$
	σ_1	$6,31 \cdot 10^{-10}$	$4,11 \cdot 10^{-10}$	$5,15 \cdot 10^{-10}$	$4,03 \cdot 10^{-10}$
	FxG	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
1k	$\Delta(FxG)$	$4,635 \cdot 10^{-5}$	$2,985 \cdot 10^{-5}$	$3,29 \cdot 10^{-5}$	$2,29 \cdot 10^{-5}$
	σ_1	$1,92 \cdot 10^{-9}$	$1,245 \cdot 10^{-9}$	$1,36 \cdot 10^{-9}$	$9,53 \cdot 10^{-10}$
	FxG	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
3k	$\Delta(FxG)$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	σ_1	$5,31 \cdot 10^{-9}$	$2,99 \cdot 10^{-9}$	$3,02 \cdot 10^{-9}$	$2,05 \cdot 10^{-9}$
	FxG	$3,75 \cdot 10^{-6}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$
10k	$\Delta(FxG)$	$3,465 \cdot 10^{-6}$	$1,365 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$
	σ_1	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$5,66 \cdot 10^{-9}$	$6,97 \cdot 10^{-9}$	$4,49 \cdot 10^{-9}$
	FxG	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$5,65 \cdot 10^{-7}$
30k	$\Delta(FxG)$	$9,94 \cdot 10^{-7}$	$3,59 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2,95 \cdot 10^{-7}$
	σ_1	$3,70 \cdot 10^{-8}$	$1,34 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
	FxG	$2,75 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$
100k	$\Delta(FxG)$	$2,61 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$
	σ_1	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$3,57 \cdot 10^{-8}$	$3,94 \cdot 10^{-8}$	$2,23 \cdot 10^{-8}$

Literaturverzeichnis

- (1) Auty R.P., Cole R.H. (1952), J.chem.Phys., 20, 1309.
- (2) Barshad J. (1948), Amer.Min., 33, 655.
- (3) Barshad J. (1949), Amer.Min., 34, 675-684.
- (4) Becker H.O. (1970), Dissertation, Heidelberg, im Druck.
- (5) Bjerrum N. (1951), K.danske Vidensk.Selsk.Skr., 27, 1.
- (6) Bjerrum N. (1952), Science, 115, 385.
- (7) Bragg W.H. (1922), Proc.phys.Soc.Lond., 34, 98.
- (8) Brown G. (Editor) (1961), The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Mineralogical Society, London.
- (9) Bronstein I.N., Semendjajew K.A. (1964), Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, Zürich, 521.
- (10) Calvet R. (1967), Bull.Gr.fr.Argiles, 14, (1), 91-99.
- (11) Chidambaran R. (1961), Acta Cryst., 14, 467.
- (12) Cohan N.V., Cotti M., Iribarne J.V., Weissmann M. (1962), Trans.Paraday Soc., 58, 490.
- (13) Davidson D.W. (1966), in Molecular Relaxation Processes, Academic Press, New York, 33.
- (14) Dunitz J.D. (1963), Nature Lond., 197, 860.
- (15) Eigen M., De Maeyer L. (1958), Proc.R.Soc., A 247, 505.
- (16) Eisenberg D., Kauzmann W. (1969), The Structure and Properties of Water, at the Clarendon Press, Oxford.
- (17) Fischer Lexikon Technik (1963), 3, 171.
- (18) Fripiat J.J., Chausson J., Touillaux R. (1960), J.Chem.Phys., 64, 1234.
- (19) Fripiat J.J., Touillaux R., Salvador P., Vandermeersch C. (1968), Israel Journ.of Chem., 6, 337-348.
- (20) Fripiat J.J. (1970), Interaccion Agua-Arcilla, Conferencia, Reunion Hispano-Belga de Minerales de la Arcilla.
- (21) Glaeser R., Mering J. (1968), C.R.Acad.Sc.Paris, 267, 463.
- (22) Graham J., Walker G.F., West G.W. (1964), J.Chem.Phys., 40, 540-550.
- (23) Gränicke H., Jaccard C., Scherrer P., Steinemann A. (1957), Discuss.Paraday Soc., 23, 50.
- (24) Häbich A. (1965), Dissertation, Heidelberg.

- (25) Haggis G.H., Hasted J.B., Buchanan T.J. (1952), J.Chem. Phys., 20, 1452.
- (26) Hendricks S.B., Jefferson M.E. (1938), Amer.Min., 863-875.
- (27) von Hippel A.R. (1961), Les diélectriques et leurs applications, P. Dunod, Paris, 439.
- (28) Hofmann U., Endell K., Wilm D. (1933), Z.Kristallogr., 86, 340.
- (29) Huggins C.M., Sharbaugh A.G. (1963), J.Chem.Phys., 38 (2), 393.
- (30) Humbel F., Jona F., Scherrer P. (1953), Helv.phys.Acta, 26, 17.
- (31) Jaccard C. (1959), Helv.phys.Acta, 32, 89.
- (32) Jelli A., Poncelet G. (1966), Bull.Gr.fr.Argiles, 12, 39-51.
- (33) Joffe A.F. (1960), Physik der Halbleiter, Akademie Verlag Berlin.
- (34) Juo A.S.R., White J.L. (1969), Science, 165, 804-805.
- (35) Keetelaar J.A.A. (1964), Chemische Konstitution, Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 386.
- (36) Kittel Ch. (1968), Einführung in die Festkörperphysik, Verlag R. Oldenburg, München, Wien.
- (37) Kittrick J.A. (1969), Soil Sci.Soc.Amer.Proc., 33, 219.
- (38) Kittrick J.A. (1969), Soil Sci.Soc.Amer.Proc., 33, 220-225.
- (39) Koch G. (1960), Dissertation, TH Darmstadt.
- (40) Lagaly G. (1966), Dissertation, Heidelberg.
- (41) Lagaly G., Weiss A. (1969), Proc.international.Clay Conf., 1, 61-80, Tokyo.
- (42) Lagaly G. (1970), private Verbindung.
- (43) Lagaly G., Weiss A. (1970), Proc.Span.-Belg.Meet.Clay Min., Madrid.
- (44) La Placa S., Post B. (1960), Acta Cryst., 13, 503.
- (45) Landau L.D., Lifshitz E.M. (1967), Lehrbuch der theoretischen Physik, Band VIII, Elektrodynamik der Kontinua, Akademie Verlag Berlin.
- (46) Macey H.H. (1942), Trans.Ceram.Soc., 41, 73-121.
- (47) Mackenzie R.C. (1953), Nature Lond., 183, 1615.

- (48) Mamy J., Chaussidon J. (1966), Proc.international.Clay Conf., 1, 375-380, Jerusalem.
- (49) Mamy J., Chaussidon J. (1966), Bull.Gr.fr.Argiles, 18 (13), 41-47.
- (50) Mamy J., Chaussidon J. (1967), Bull.Gr.fr.Argiles, 19 (1), 101-106.
- (51) Mamy (1968), These, Inst.Nat.de la Rech.Agronom., Paris.
- (52) Mamy J., Le Renard J. (1970), Proc.Span.-Belg.Meet. Clay Min., Madrid.
- (53) Mathieson A.McL., Walker G.F. (1954), Amer.Min., 47, 617-636.
- (54) Mehler A. (1956), Dissertation, TH Darmstadt, 37.
- (55) Mering J., Glaeser R. (1967), C.R.Acad.Sc.Paris, 265, 1153-1156.
- (56) Onsager L., Dupuis M. (1960), Rc.Scu.int.Fis. "Enrico Fermi", 10, 294.
- (57) Oster J.D., Low P.F. (1963), Soil Sci.Soc.Amer.Proc., 27, 369-373.
- (58) Pauling L. (1935), J.Amer.chem.Soc., 57, 2680.
- (59) Pezerat H., Mering J. (1967), C.R.Acad.Sc.Paris, 265, 529-532.
- (60) Serratos J.M., Bradley W.F. (1958), J.Phys.Chem., 62, 1164-1167.
- (61) Serratos J.M. (1960), Proc.9th Natl.Conf. on Clays and Clay Minerals, 412-418.
- (62) Shirozu H., Bailey S.W. (1966), Amer.Min., 51, 1124-1143.
- (63) Siemens (1957), Taschenbuch für Elektrotechnik, Siemens&Halske A.G.
- (64) Schön G., Weiss A. (1970), Proc.Span.-Belg.Meet.Clay Min., Madrid.
- (65) Stone W. (1970), Proc.Span.-Belg.Meet.Clay Min., Madrid.
- (66) Verwey E.J.W., Overbeck J.Th.G. (1948), Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Amsterdam, New York.
- (67) Weiss A., Hofmann U. (1951), Z.Naturforschung, 66, 405-409.
- (68) Weiss A. (1953), Dissertation, TH Darmstadt.
- (69) Weiss A., Scholz A., Hofmann U. (1956), Z.Naturforschung, 11b, 430.

- (70) Weiss A. (1958), Z.anorg.allg.Chem., 297, 232-256.
- (71) Weiss A. (1958), Z.anorg.allg.Chem., 297, 257-286.
- (72) Weiss A. (1958), Chem.Ber., 91 (3), 487-502.
- (73) Weiss A., Michel E., Weiss Al. (1959), in Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London, 495-508.
- (74) Weiss A. (1961), Kolloid-Z., 175, 62.
- (75) Weiss A. (1963), Beitr.Silikose-Forsch., S.-Bd.Grundfragen, 5, 105.
- (76) Weiss A., Häbich A., Weiss Al. (1964), Ber.Dtsch.Keram. Ges., 41, 687-690.

L e b e n s l a u f

Am 5. August 1940 wurde ich, Ludwig G ü n t e r S c h ö n , als Sohn des heutigen Oberbürgermeisters Ludwig Schön und seiner Ehefrau Eleonore, geb. Winkler, in Nürnberg geboren. Im Jahre 1963 heiratete ich meine Frau Gudrun, geb. Jaeckel, 1966 wurde unser Sohn Hartmut und 1968 Tochter Jutta geboren.

Nach Besuch der Volksschulen in Altdorf und Speyer besuchte ich die naturwissenschaftliche Abteilung des Staatlichen Gymnasiums in Speyer, wo ich im Frühjahr 1959 die Reifeprüfung ablegte. Danach nahm ich das Physikstudium an der Universität Heidelberg auf. Dort legte ich im Frühjahr 1962 die Diplom-Vorprüfung ab. Daraufhin fertigte ich am II. Physikalischen Institut unter der Anleitung von Prof. Dr. O. Haxel eine kernphysikalische Diplomarbeit "Untersuchung der Reaktion $\text{Li}^6(d, \alpha)\alpha$ " und legte im Frühjahr 1965 die Diplom-Hauptprüfung ab. Danach folgte ich Prof. Dr. A. Weiss als wissenschaftlicher Mitarbeiter ans Anorganisch Chemische Institut der Universität München. Hier konnte ich unter seiner Anleitung die Arbeiten für die vorliegende Dissertation über Festkörperprobleme durchführen.

